

50280

S 0280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

11433



# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

1982 APR 26

NOVA SERIES

TOMUS XXVII

FASCICULI 1—4

AUSHAF 27 (1—4) (1—160) (1981)

HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged  
HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.

SZEGED, HUNGARIA  
1981



# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXVII

FASCICULI 1—4

AUSHAF 27 (1—4) (1981)

HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged

HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.

SZEGED, HUNGARIA  
1981

---

Adiuvantibus

M. BARTÓK, M. BÁN, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN,  
I. KETSKEMÉTY, F. MÁRTA, F. SOLYMOSI, L. SZALAI et F. SZÁNTÓ

Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Universitatis Szegediensis de  
Attila József nominatae

Editionem curant

J. ANDOR, J. BÁRDI, Á. MOLNÁR, B. NÉMET et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., BÁN M., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., FEJES P., GILDE F., HUHN P.,  
KETSKEMÉTY I., MÁRTA F., SOLYMOSI F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara  
(Szeged, Aradi vértanúk tere 1.)

Szerkesztő bizottsági titkárok:

ANDOR J., BÁRDI I., MOLNÁR Á., NÉMET B. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged



# THE ELECTRONIC STRUCTURE OF CUBO-OCTAHEDRAL $Al_{13}$ AND $Al_{12}V$ CLUSTERS

By

I. K. GYÉMÁNT

Institute of Theoretical Physics, Attila József University, Szeged

(Received, May 15, 1981)

The electronic structure of a vanadium atom substituting for the central aluminium atom in a 13-atom cubo-octahedral cluster is calculated by the SCF- $X\alpha$ -SW cluster MO method. The electronic configurations of the central aluminium atom and of the central vanadium atom turn to be  $(sp)^{3.06}(d)^{0.13}$  and  $(sp)^{1.00}(d)^{3.98}(f)^{0.02}$ , respectively.

The electronic structure of transition metal impurities alloyed in nonmagnetic metals has been studied for many years both experimentally and theoretically. Important results have been achieved recently by K. H. JOHNSON et al. [1] for transition metal impurities (Ni, Fe, Mn and V) alloyed in crystalline copper using the self-consistent-field  $X\alpha$  scattered-wave (SCF- $X\alpha$ -SW) cluster molecular-orbital model.

The present work reports the electronic structure of a vanadium atom substituting for an aluminium atom in a 13-atom cubo-octahedral cluster. Though the size of this cluster is too small for describing satisfactorily the crystalline environment of the impurity [2], the main features, namely the local screening and the non-magnetic electronic configuration of the substituent vanadium atom, can be seen directly.

The geometry of the cubo-octahedral cluster of 13 atoms is shown in Fig. 1. This geometry corresponds to an atom (C) and its 12 nearest neighbours ( $N_1, N_2, \dots, N_{12}$ ) in bulk aluminium of fcc structure with lattice constant  $a=7.64$  au.

We have performed SCF- $X\alpha$ -SW cluster MO calculations for a "pure" aluminium cluster of 13 aluminium atoms with the geometry shown in Fig. 1. and for an "impure" cluster of 12 aluminium atoms in the nearest neighbour positions ( $N_1, N_2, \dots, N_{12}$ ) and of a vanadium atom substituting for the central aluminium atom (C).

The muffin-tin version of the SCF- $X\alpha$ -SW cluster MO method is well documented [3–4]. The molecular field is partitioned into three types of muffin-tin regions: The atomic region consists of atomic spheres of radii  $R=2.701$  au around each of the 13 atomic nuclei. The potential in the atomic spheres is taken to be spherically symmetric. The atomic region is enclosed in a sphere of radius  $R_0=8.103$ , the so-called outer sphere, centered at the central atomic nucleus. In the interatomic region, the region outside the atomic spheres and inside the outer sphere, the potential  $V_c$  is taken to be constant. The potential in the outer region, the region outside the

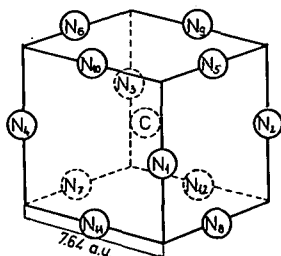


Fig. 1. The cubo-octahedral cluster of 13 atoms. This arrangement corresponds to an atom C and its 12 nearest neighbours  $N_1, N_2, \dots, N_{12}$  in a bulk fcc aluminium metal.

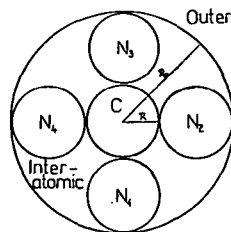


Fig. 2. The molecular field is partitioned into muffin-tin regions. C is the central region and  $N_1, N_2, N_3, N_4$  are neighbour-regions.

outer sphere, is assumed to be spherically symmetric. The partitioned molecular field in the C  $N_1 N_2$  plane is shown in Fig. 2.

In the calculations we have used the value  $\alpha=1$  for the exchange parameter, since there is no unambiguous reason to prefer other choices [5–6], though for molecular calculations values proposed by SCHWARZ [7] are widely used with success.

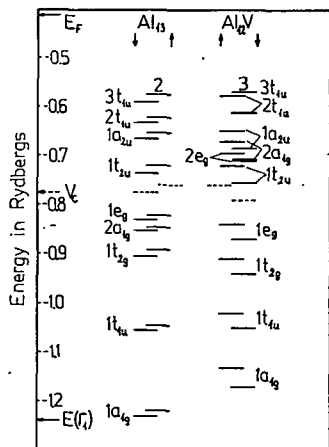


Fig. 3. Energy levels of the pure  $Al_{13}$  and of the impure  $Al_{12}V$  clusters. The notation of the irreducible representations of the cubic ( $O_h$ ) point group is used to label spin-up and spin-down states. The highest occupied levels are marked by their occupancies. The bottom of the band, the muffin-tin constant  $V_c$  and the Fermi energy  $E_F$  calculated by SEGALL [8] are given on the energy-axis.

The electronic energy levels for the cubo-octahedral  $Al_{13}$  and  $Al_{12}V$  clusters are shown in Fig. 3. The orbital levels are labelled according to the irreducible representations of the cubic ( $O_h$ ) point group.

The energies of the highest occupied levels,  $3 t_{1u}$  in both cases, are given by the values of  $-0.575$  Ry and  $-0.569$  Ry with occupation numbers 2 and 3 for  $Al_{13}$  and  $Al_{12}V$ , respectively.

For comparison, the bottom of the band  $E(\Gamma_1)$ , the muffin-tin constant  $V_c$ , and the Fermi energy  $E_F$  obtained by SEGALL [8] for bulk aluminium are also displayed on the energy-axis.

The energy difference of the highest occupied and the lowest levels, the "occupied band width", is greater for the pure cluster (0.66 Ry) than for the impure one (0.60 Ry), though much less than for bulk aluminium (0.81 Ry [6]). Nevertheless, calculations on aluminium clusters performed by SALAHUB and MESSMER [2] show that a cluster containing 43 atoms yields an occupied band-width of 99% of the bulk band-width.

The distribution of the 39 valence electrons in the molecular orbitals for the pure cluster  $Al_{13}$  is given in Table I. For the impure cluster  $Al_{12}V$ ,

Table I

Occupied spin-up ( $\uparrow$ ) and spin-down ( $\downarrow$ ) orbitals, occupancy and energy of orbitals and distribution of 39 electrons in each of the orbitals, among various regions (central C, neighbour N, interatomic and outer) of the pure  $\text{Al}_{13}$  cluster

Orbital		Occupancy	Energy	Q(C)	Q(N)	Q(inter)	Q(out)
$3 t_{1u}$	$\uparrow$	2	-0.575	0.013	0.046	0.383	0.048
	$\downarrow$	3	-0.588	0.015	0.046	0.383	0.048
$2 t_{1u}$	$\uparrow$	3	-0.624	0.217	0.036	0.278	0.069
	$\downarrow$	3	-0.634	0.209	0.037	0.281	0.069
$1 a_{2u}$	$\uparrow$	1	-0.653	0.000	0.053	0.324	0.041
	$\downarrow$	1	-0.666	0.000	0.053	0.325	0.040
$1 t_{2u}$	$\uparrow$	3	-0.722	0.000	0.064	0.180	0.056
	$\downarrow$	3	-0.734	0.000	0.064	0.181	0.055
$1 e_g$	$\uparrow$	2	-0.816	0.011	0.056	0.281	0.031
	$\downarrow$	2	-0.829	0.010	0.056	0.281	0.031
$2 a_{1g}$	$\uparrow$	1	-0.846	0.322	0.033	0.234	0.042
	$\downarrow$	1	-0.853	0.325	0.033	0.236	0.042
$1 t_{1g}$	$\uparrow$	3	-0.891	0.014	0.061	0.221	0.029
	$\downarrow$	3	-0.904	0.014	0.061	0.222	0.029
$1 t_{12}$	$\uparrow$	3	-1.043	0.078	0.056	0.240	0.013
	$\downarrow$	3	-1.055	0.076	0.056	0.241	0.013
$1 a_{1g}$	$\uparrow$	1	-1.223	0.307	0.039	0.217	0.003
	$\downarrow$	1	-1.232	0.297	0.040	0.219	0.003

the 41 electrons are distributed among various regions of the cluster as displayed in Table II.

A comparison of Table I and II shows the effect of substituting a vanadium atom for the central aluminium atom. Namely, (i) there appears a new energy level  $2 e_g$  of d character at  $-0.7$  Ry which is highly localized to the central vanadium atom (2.6 electrons in the central region C), (ii) there is a tendency towards localization of electrons in d-like  $1 t_{2g}$  and  $1 e_g$  orbitals to the central region, (iii) the electrons in the s-like  $1 s_{1g}$  and p-like  $2 t_{1u}$  states are pushed out of the central region, and that happens, though to a somewhat moderate extent, to the electrons in the s-like  $2 a_{1g}$  and p-like  $1 t_{1u}$  states, as well, (iv) there is a pronounced raise of 0.14 Ry in the energy of the s-like  $2 a_{1g}$  state, resulting a decrease in the "density of states" in the energy range  $-0.85$ — $-0.80$  Ry, (v) the spin-splitting of the energy levels is

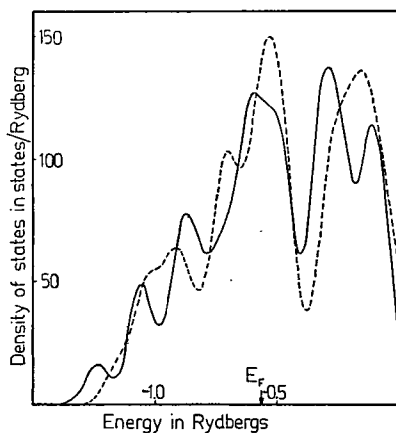


Fig. 4. The density of states calculated by broadening the discrete energy levels with Gaussian functions for the pure (solid line) and for the impure (dashed line) clusters. The broadening parameter  $\sigma$  was chosen to be 0.05 Ry in both cases.

Table II

Occupied spin-up ( $\uparrow$ ) and spin-down ( $\downarrow$ ) orbitals, occupancy and energy of orbitals and distribution of 41 electrons in each of the orbitals among various regions (central C, neighbour N, interatomic and outer) of the impure  $Al_{12}V$  cluster

Orbital	Occupancy	Energy	Q(C)	Q(N)	Q(inter)	Q(out)
3 $t_{1u}$ $\downarrow$	3	-0.569	0.076	0.045	0.299	0.081
2 $t_{1u}$ $\uparrow$	3	-0.578	0.008	0.047	0.379	0.048
$\downarrow$	3	-0.613	0.008	0.047	0.380	0.047
1 $a_{2u}$ $\uparrow$	1	-0.651	0.002	0.053	0.321	0.040
$\downarrow$	1	-0.686	0.002	0.052	0.322	0.047
2 $a_{1g}$ $\uparrow$	1	-0.671	0.178	0.037	0.300	0.076
$\downarrow$	1	-0.707	0.178	0.037	0.301	0.075
2 $e_g$ $\uparrow$	2	-0.695	0.629	0.018	0.131	0.018
$\downarrow$	2	-0.708	0.647	0.016	0.144	0.013
1 $t_{2u}$ $\uparrow$	3	-0.719	0.002	0.064	0.179	0.054
$\downarrow$	3	-0.753	0.002	0.064	0.180	0.054
1 $e_g$ $\uparrow$	2	-0.839	0.198	0.045	0.244	0.020
$\downarrow$	2	-0.869	0.152	0.048	0.254	0.022
1 $t_{2g}$ $\uparrow$	3	-0.910	0.133	0.054	0.200	0.021
$\downarrow$	3	-0.942	0.111	0.055	0.205	0.022
1 $t_{1u}$ $\uparrow$	3	-1.016	0.031	0.059	0.243	0.017
$\downarrow$	3	-1.051	0.032	0.059	0.243	0.017
1 $a_{1g}$ $\uparrow$	1	-1.133	0.088	0.055	0.242	0.008
$\downarrow$	1	-1.169	0.089	0.055	0.243	0.008

three times greater for the impure cluster (0.03 Ry) than for the pure one (0.01 Ry), with the exception of the "impurity level"  $2 e_g$ , for which its value is of 0.01 Ry.

By broadening the discrete energy levels  $\epsilon_i$ , with Gaussian functions, "density of states" for the pure and impure cluster have been calculated according to the form

$$N(E) = \sum_i n_i \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left[-\frac{(E-\epsilon_i)^2}{2\sigma^2}\right].$$

In this expression,  $n_i$  is the occupation number of the energy level  $\epsilon_i$ , and  $\sigma$  is a broadening parameter. The densities of states for the pure and impure clusters are plotted in Fig. 4.

The distribution of electrons among the various regions of the cluster is given in Table III. Though the number of spin-up electrons exceeds that of the spin-down electrons by 1 for the pure and by 3 for the impure cluster, because integer occupation numbers have been used in the calculations, no net resultant spin exists in the central region. The screening of the central atomic nucleus is completed in its muffin-tin region.

As to the electronic configuration of the central atom, the number of electrons in orbitals of different symmetry are listed in Table IV. The notations of the dominant

Table III

The number of spin-down ( $n_{\downarrow}$ ) and spin-up ( $n_{\uparrow}$ ) electrons in various regions of the pure  $\text{Al}_{13}$  and impure  $\text{Al}_{12}\text{V}$  clusters

number of electrons			$n_{\downarrow}$	$n_{\uparrow}$	$n_{\downarrow} - n_{\uparrow}$	$n_{\downarrow} + n_{\uparrow}$
Region						
Central	Al	(Pure)	6.58	6.60	-0.02	13.19
	V	(Imp)	11.55	11.44	0.11	23.00
Neighbour	Al	(Pure)	6.03	5.98	0.05	12.01
	Al	(Imp)	6.08	5.94	0.14	12.03
Interatomic		(Pure)	5.27	4.86	0.41	10.13
		(Imp)	5.58	4.62	0.97	10.20
Outer		(Pure)	0.79	0.75	0.05	1.54
		(Imp)	0.86	0.62	0.24	1.48

Table IV

The number of electrons in the central region in orbitals of different symmetry and of different angular momentum s,p,d and f for the pure (Al) and for the impure (V) cluster. The electronic configuration of the central Al is  $(\text{sp})^{3.06}(\text{d})^{0.13}$  and of the central V is  $s(\text{p})^{1.00}(\text{d})^{3.98}(\text{f})^{0.02}$

		$n_{\downarrow}$	$n_{\uparrow}$	$n_{\downarrow} - n_{\uparrow}$	$n_{\downarrow} + n_{\uparrow}$
$a_{1g}(\text{s})$	Al	0.622	0.629	-0.007	1.251
	V	0.267	0.266	0.001	0.533
$t_{1u}(\text{p})$	Al	0.900	0.911	-0.011	1.811
	V	0.348	0.117	0.231	0.465
$e_g(\text{d})$	Al	0.020	0.022	-0.002	0.042
	V	1.598	1.654	-0.056	3.252
$t_{2g}(\text{d})$	Al	0.042	0.042	0.000	0.084
	V	0.333	0.399	-0.066	0.732
$t_{2u}(\text{f})$	Al	0.000	0.000	0.000	0.000
	V	0.006	0.006	0.000	0.012
$a_{2u}(\text{f})$	Al	0.000	0.000	0.000	0.000
	V	0.002	0.002	0.000	0.004
sp	Al	1.522	1.540	-0.018	3.062
	V	0.615	0.383	0.232	0.998
d	Al	0.062	0.064	-0.002	0.126
	V	1.931	2.053	-0.122	3.984
f	Al	0.000	0.000	0.000	0.000
	V	0.008	0.008	0.000	0.016

partial wave components are also shown. Adding up the various contributions the electronic configuration of the central aluminium atom turns to be  $(sp)^{3.06}(d)^{0.13}$ , and  $(sp)^{1.00}(d)^{3.98}(f)^{0.02}$  for the central vanadium atom.

Finally, it should be noted, that our calculation can not be compared directly with the results on transition metal impurities in aluminium metals, first because the "renormalizing effect" of the crystalline environment can not be described satisfactorily by the first shell of neighbouring atoms for a free-electron-like metal such as aluminium [1, 2]. Furthermore, lattice distortion is not included, as well.

Nevertheless, our results are consistent with and show the main features of the electronic structure of a substitutional vanadium impurity in bulk aluminium metal.

#### References

- [1] Johnson, K. H., D. D. Vvedensky, R. P. Messmer: Phys. Rev. B **19**, 1519 (1979).
- [2] Salahub, D. R., R. P. Messmer: Phys. Rev. B **16**, (1977).
- [3] Johnson, K. H.: Adv. Quant. Chem. **7**, 143 (1973).
- [4] Liberman, D., J. R. Batra: Multiple Scattering Program Description. IBM Thomas J. Watson Research Center, New York, 1973.
- [5] Faulkner, J. S.: Phys. Rev. **178**, 914 (1969).
- [6] Tawil, R. A., S. P. Singhal: Phys. Rev. B **11**, 699 (1975).
- [7] Schwarz, K.: Phys. Rev. B **5**, 2466 (1972).
- [8] Segall, B.: Phys. Rev. **124**, 1797 (1961).

#### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КУБО-ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ $Al_{13}$ И $Al_{12}V$

И. К. Дъемант

Вычислена электронная структура атома ванадия, замещенного вместо центрального атома кубо-октаэдрического, кластера алюминия кластерным методом многократного рассеяния в  $X\alpha$ -приближении самосогласованного поля. Электронные конфигурации центрального атома алюминия и атома ванадия оказались  $(sp)^{3.06}(d)^{0.13}$  и  $(sp)^{1.00}(d)^{3.98}(f)^{0.02}$  соответственно.

# EFFECT OF BINARY SOLVENT UPON THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF 4-METHYL-7-DIETHYLAMINOCOUMARINE

By

J. CZAJKO

Institute of Physics, University of Gdansk, Gdansk, Poland

and L. KOZMA

Institute of Experimental Physics, A. József University, Szeged, Hungary

(Received May 1, 1981)

Absorption and fluorescence emission spectra of 4-methyl-7-diethylaminocoumarine were measured in the mixture of *n*-heptane and *n*-butanol. The large red-shift occurring in the spectra results from substantial change in the dipole moment and depends on the number of polar solvent molecules in the solvent shell. The spectral shifts are interpreted in terms of the theory of solvent shifts; the dielectric constant of the microenvironment and the interaction energy in the ground and excited states were calculated.

The solvent effect upon the spectra of organic compounds has been discussed in several papers. The problems concerning the influence of binary solvents upon these spectra are of particular interest [1—8]. Solvent shells are formed around the solute molecules. From spectroscopic measurements one can obtain information concerning the molecule investigated and the composition of the solvent shell. In the present paper the effect of binary solvent upon the luminescence properties of 4-methyl-7-diethylaminocoumarine was investigated.

## *Experimental*

The substances investigated in water and the solvents used, *n*-heptane and *n*-butanol, were additionally purified before the measurements. The concentration of 4-methyl-7-diethylaminocoumarine was of the order of  $10^{-6}$  M. Absorption spectra were measured with an Optica-Milano spectrophotometer, and the fluorescence emission spectra were recorded by a home-built set-up based on SPM-2 Zeiss monochromators.

---

\* This work was carried out under Research Project MR. I.5.

## a) Investigation of solvent shells

The formation of solvent shells in the mixture of a nonpolar (I) and polar (II) solvent was investigated. According to DIMROTH [9, 10], the polar solvent molecules are first assembled around the solute molecule, and then such a complex is accommodated in the remaining (nonpolar) solvent. Based on [4, 1] the solvents are chosen so that the radii of the solvent molecules, as well as the solvent refraction indexes are equal, i.e., ( $r_I = r_{II} = r$ ) and ( $n_I = n_{II} = n$ ), whereas the dielectric constants differ considerably ( $\epsilon_I \neq \epsilon_{II}$ ). The mean filling-up degree of the solvent shell with molecules of polar solvent (II) is defined as [12, 13]:

$$\langle \gamma \rangle = \langle \gamma_{II} \rangle = 1 - \langle \gamma_I \rangle = \frac{z_{II}}{z_I + z_{II}} \quad (1)$$

where  $z_I$  and  $z_{II}$  denote the number of molecules of nonpolar and polar solvent in the solvent shell, respectively. Local dielectric constant is defined as:

$$\langle \epsilon_l \rangle = \epsilon_I \langle \gamma_I \rangle + \epsilon_{II} \langle \gamma_{II} \rangle \quad (2)$$

where  $\epsilon_I$  and  $\epsilon_{II}$  denote the dielectric constants for the nonpolar and polar solvent, respectively. By means of spectroscopic measurements the value of  $\langle \epsilon_l \rangle$  for given solution can be determined. The shift of the absorption and fluorescence emission spectra in a binary solvent is given by:

$$\delta \tilde{\nu}_{A,F} = (\Delta \tilde{\nu}_{A,F}^{I+II} - \Delta \tilde{\nu}_{A,F}^I) = -C_{A,F} \left( \frac{2n^2+1}{n^2+2} \right) \left( \frac{\langle \epsilon_l \rangle + 1}{\langle \epsilon_l \rangle + 2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right). \quad (3)$$

On solving equation (3) we obtain:

$$\langle \epsilon \rangle_l = \frac{n^2 - 2\Delta \tilde{\nu}_{A,F}}{1 + \Delta \tilde{\nu}_{A,F}} \quad (4)$$

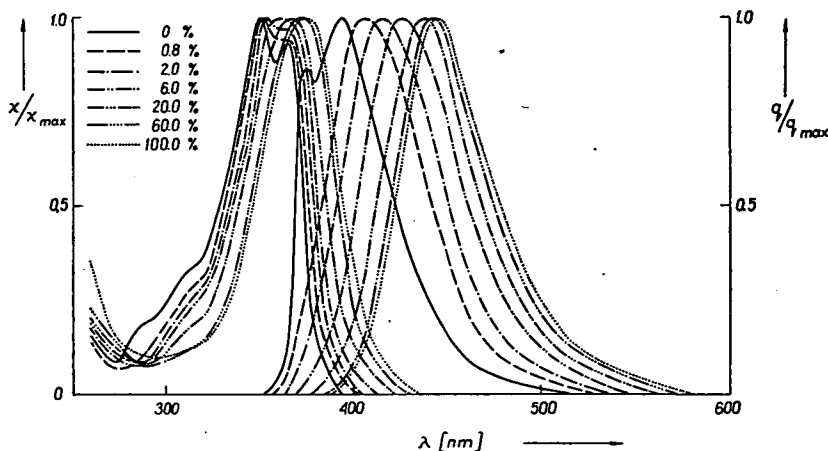


Fig. 1 Absorption and fluorescence emission spectra of 4-methyl-7-diethylaminocoumarine for various contents of polar solvent



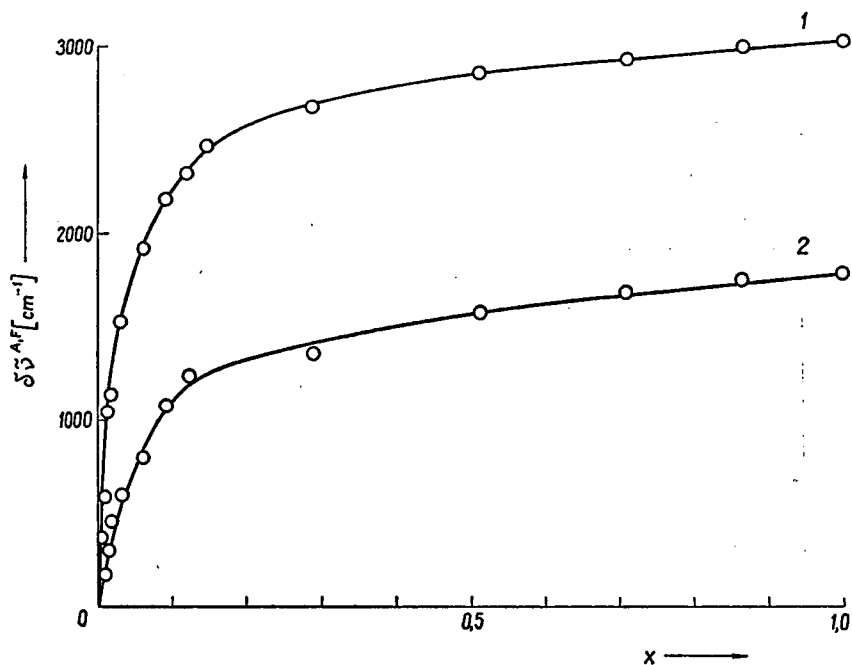


Fig. 2. Spectral shifts in the absorption and fluorescence emission spectra *versus* molar ratio of the polar solvent  
1 — fluorescence, 2 — absorption

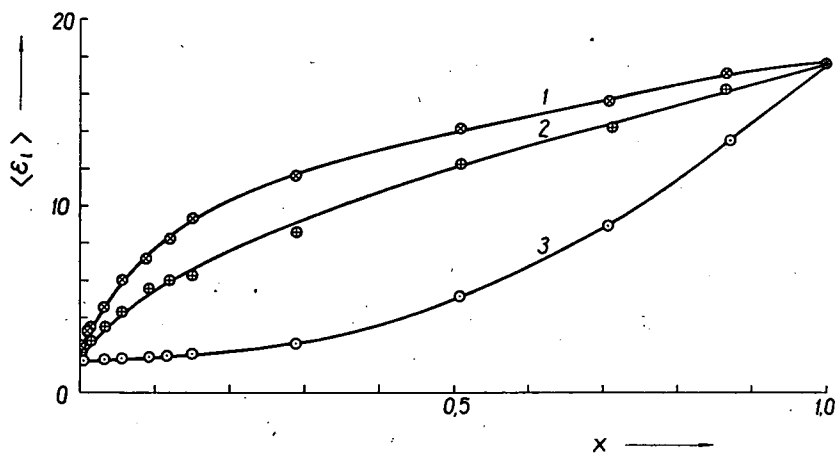


Fig. 3. Local and macroscopic dielectric constants *versus* molar ratio of the polar solvent 1 — excited state, 2 — ground state, 3 — macroscopic dielectric constant according to [11]

where

$$\Delta\tilde{\nu}_{A,F} = \frac{\delta\tilde{\nu}_{A,F}}{C_{A,F}} \frac{(n^2+2)^2}{3(2n^2+1)}. \quad (5)$$

Fig. 1. shows the absorption and fluorescence emission spectra. The shift of the absorption and fluorescence emission spectra of the compound investigated, is shown in Fig. 2, the local dielectric constant as a function of molar ratio,  $x$ , of the polar solvent in Fig. 3. The mean filling-up degree of the solvent shell with molecules of a polar solvent is shown in Fig. 4.

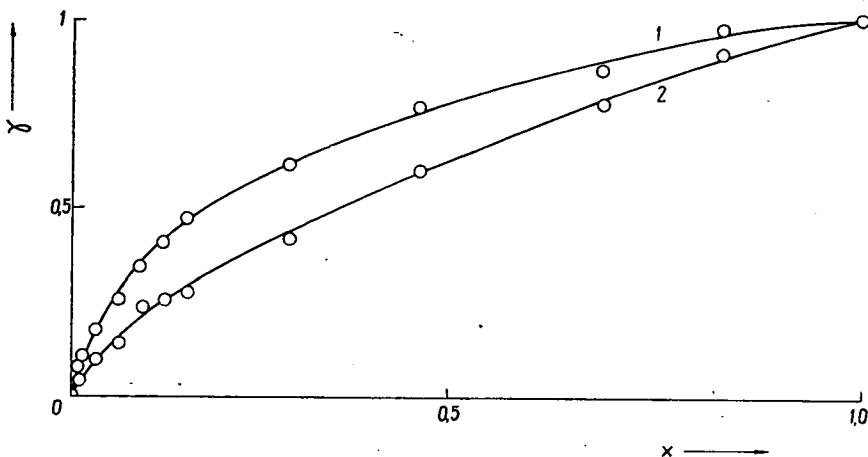


Fig. 4. Filling-up degree of the solvent shell with the polar solvent molecules *versus* molar ratio of the polar solvent  
1 — excited state, 2 — ground state

*b) Determination of the mean interaction energy and the solvent number  $N_m$*

A statistical model for a tricomponent solution has been elaborated by MAZURENKO [14, 17]. The model describes the interaction of the studied molecule with a binary solvent consisting of one polar and one nonpolar solvent. The probability distribution of the filling-up of the solvent shell with nonpolar and polar solvent molecules in the energy equilibrium state is described by the following expression:

$$\Phi^{eq}(N) = \frac{N!}{N!(N_m - N)!} (\theta^{A,F})^N (1 - \theta^{A,F})^{N_m - N} \quad (6)$$

where  $N_m$  is the number of nonpolar and polar solvent molecules in the solvent shell,  $N$  being the number of polar solvent molecules, and  $\theta$  — the relative spectral shift defined by:

$$\frac{\theta^{A,F}}{1 - \theta^{A,F}} = \frac{x}{1 - x} \exp\left(-\frac{F_m^{A,F}}{kTN_m}\right) \quad (7)$$

with  $\theta = \bar{N}/N_m$ . The quantity  $\theta^{A,F}$  is related to the spectroscopic parameters by the formula:

$$\theta^{A,F} = \frac{\tilde{\nu}_n^{A,F} - \tilde{\nu}_p^{A,F}}{\tilde{\nu}_n^{A,F} - \tilde{\nu}_p^{A,F}} \quad (8)$$

where  $\tilde{\nu}_n^{A,F}$ ,  $\tilde{\nu}_p^{A,F}$  and  $\tilde{\nu}^{A,F}$  correspond to the location of the absorption and fluorescence emission spectra in nonpolar, polar, and binary solvent, respectively. While elaborating the experimental results it is more convenient to use the logarithmic form of expression (7):

$$\ln \frac{\theta^{A,F}}{1-\theta^{A,F}} = \ln \frac{x}{1-x} + \chi^{A,F}. \quad (9)$$

Plotting  $\ln \frac{\theta^{A,F}}{1-\theta^{A,F}}$  versus  $\ln \frac{x}{1-x}$  we obtain straight lines which cut off a segment on the ordinate axis, corresponding to the quantity  $\chi^{A,F} = F_m/kTN_m$ . Having known  $\chi^{A,F}$  we can estimate the number of molecules in the solvent shell:

$$N_m = \frac{hc(\tilde{\nu}_n^F - \tilde{\nu}_p^F + \tilde{\nu}_n^A - \tilde{\nu}_p^A)}{2kT(\chi^F - \chi^A)} \quad (10)$$

and then the energy of interaction between the molecule studied and the solvent shell:

$$-F_m^{A,F} = \frac{kT\chi^{A,F}N_m}{N_m} = kTN_m. \quad (11)$$

The filling-up degree of a solvent shell can be determined more precisely if the polarizability of the solute molecule is taken into account. Thus we obtain [18]:

$$\theta^{A,F} = \frac{(n^2+2)^3(\tilde{\nu}_n^{A,F} - \tilde{\nu}_p^{A,F})}{(\epsilon_{II} - \epsilon_I)[3(2n^2+1)C_{A,F} - (n^2+2)^2(\tilde{\nu}_n^{A,F} - \tilde{\nu}_p^{A,F})]}. \quad (12)$$

The plots of  $\ln \frac{\theta^{A,F}}{1-\theta^{A,F}}$  versus  $\ln \frac{x}{1-x}$ , are shown in Fig. 5 and Table I summarizes the results obtained based on the theory presented.

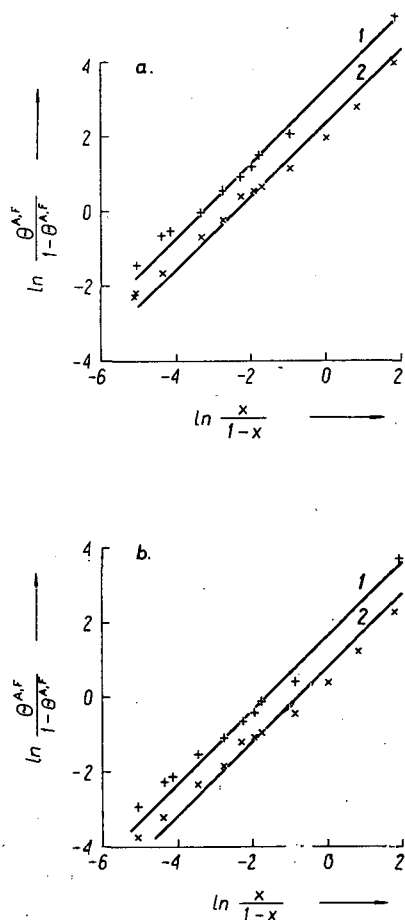


Fig. 5.  $\ln \frac{\theta^{A,F}}{1-\theta^{A,F}}$  versus  $\ln \frac{x}{1-x}$   
a —  $\theta^{A,F}$  calculated according to formula (8) b —  $\theta^{A,F}$  calculated according to formula (12)  
1 — absorption, 2 — fluorescence

Table I

Values of  $\chi^{A,F}$ ,  $F_m^{A,F}$  and  $N_m$  for 4-methyl-7-diethylaminocoumarine in the mixture of *n*-heptane and *n*-butanol

No.	Compound	Spectrum	$\theta^{A,F}$ calculated from eq. (8)				$\theta^{A,F}$ calculated from eq. (12)		
			$\chi^{A,F}$	$F_m^{A,F}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$F_m^F - F_m^A$ [cm <sup>-1</sup> ]	$N_m$	$\chi^{A,F}$	$F_m^{A,F}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$F_m^F - F_m^A$ [cm <sup>-1</sup> ]
	4-methyl- -7-diethylamino- coumarine-	fluoresc.  absorption	3.20	651	183	13	1.65	336	173
			2.30	468			0.80	163	

### Discussion

The absorption and fluorescence emission spectra of 4-methyl-7-diethylaminocoumarine display large red-shifts in *n*-heptane, as compared to those obtained in *n*-butanol (Fig. 2), which is due to the difference in the dipole moment in the ground and excited state, and the formation of solvent shells around the molecules studied. This is confirmed by the value of local dielectric constant and the filling-up degree of the solvent shell with polar solvent molecules (Figs. 3 and 4). Local dielectric constant differs considerably from the macroscopic dielectric constant (Fig. 3).

In Table I the values of the interaction energy,  $F_m^{A,F}$ , calculated on the basis of the theory proposed by MAZURENKO and KAWSKI et al. [16—18], are given. The energy values differ considerably, whereas the difference of the interaction energies,  $(F_m^F - F_m^A)$  calculated on the basis of the above theories are comparable within the error. The values of  $F_m^{A,F}$  calculated from formula (12) seem to be more probable, since  $\theta$  was calculated more precisely.

\* \* \*

We are grateful Professors A. KAWSKI and I. KETSKEMÉTY for valuable comments and stimulating discussions during the performance of the present work.

### References

- [1] Lippert, E.: Z. Electrochem. **61**, 962 (1957).
- [2] Mac Rae, E. G.: J. Phys. Chem. **61**, 562 (1957).
- [3] Bilot, L., A. KAWSKI: Z. Naturforsch. **17a**, 621 (1962). *ibid* **18a**, 256 (1963).
- [4] Bakshiev, N. G., V. P. Volkov, A. V. Altaiskaya: Opt. i Spektr. **28**, 51 (1970).
- [5] KAWSKI, A.: Khimiya, **28**, 715 (1974).
- [6] Bakshiev, N. G., I. V. Piterskaya: Opt. i Spektr. **40**, 269 (1976).
- [7] Vlachovici, N., A. Vlachovici: J. Lum. **15**, 421 (1977).
- [8] Vlachovici, A., C. Jonescu, N. Vlachovici: J. Lum. **20**, 163 (1979).
- [9] Dimroth, K.: Angew. Chem. **A60**, 70 (1948).
- [10] Dimroth, K.: Khimiya **15**, 80 (1961).
- [11] KAWSKI, A., C. Strzalkowska: Z. Naturforsch. **27a**, 916 (1972).

- [12] *Kawski, A., I. Janic, J. Czajko*: Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Math. Astr. Phys. **21**, 589 (1973).
- [13] *Czajko, J., I. Janic, P. Ristic*: Acta Phys. Polon. **A55**, 557 (1979).
- [14] *Mazurenko, I. T.*: Opt. i Spekt. **33**, 1060 (1972).
- [15] *Kawski, A., J. Czajko*: Z. Naturforsch. **29a**, 84 (1974).
- [16] *Mazurenko, I. T., I. V. Pterskaya, B. I. Studentov, N. G. Bakshiev*: Opt. i Spekt. **44**, 466 (1978).
- [17] *Mazurenko, I. T., V. A. Smirnov*: Opt. i Spekt. **47**, 650 (1979).
- [18] *Kawski, A., J. Czajko, M. Ahrens*: Acta Phys. Polon. **A45**, 625 (1974).

## ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ 4-МЕТИЛ-7-ДИЭТИЛАМИНОКУМАРИНА

*Й. Чайко и Л. Козма*

Измерены спектры поглощения и люминесценции 4-метил-7-диэтиламинокумарина в смесях *n*-гептана и *n*-бутанола. Значительный красный сдвиг, наблюдаемый в спектрах связан значительным изменением дипольного момента и зависит от числа полярных молекул находящихся в сольватной оболочке. Спектральный сдвиг объяснен на основе теории сольватации; диэлектрические константы микроскопического окружения и энергия взаимодействия в основном и возбуждённом состояниях определены расчётами.



# SELF—DEPOLARIZATION IN FLUORESCENT LIQUID SOLUTIONS

By

J. DUDKIEWICZ

Institute of Physics, Technical University Gdańsk, Poland

(Received May 1, 1981)

The theory of concentrational depolarization of photoluminescence as formulated by BOJARSKI has been extended over liquid solutions. The effect of strong repolarization within the region of high concentrations of more liquid solutions can be explained by the rise of the degree of association of luminescent molecules and significant restriction of their effective rotational motion due to the shortening of the lifetime molecules in the excited state.

## *Introduction*

The concentrational depolarization of photoluminescence (CDPL) of solutions is a result of nonradiative electronic excitation energy transfer [1] between active molecules of different mutual orientation [2, 3]. A number of theories have been formulated to explain this phenomenon. Critical reviews of these theories can be found in [4—7]. All of them concern, in principle, rigid solutions *i.e.* solutions in which active molecules do not change their positions and orientations of the transition moments during their excited state lifetime.

In recent years more and more attention has been paid to luminescent systems in which restricted rotations of molecules can occur for various reasons. This was stimulated by the application of luminescence methods, and among them polarization ones, to the investigations of biological systems and their dynamic structure [8, 9]. The above mentioned theories were applied in some causes to interpret polarization data on such systems despite the fact that these systems do not have identical properties with rigid solutions.

Dye molecules in real solutions have, as a rule, some freedom of translational and rotational motion. The state of polarization of a system depends significantly on the rotation of molecules, which is one of the principal factors responsible for the fluorescence depolarization. This problem has been dealt with in many works [7, 10—13], while more detailed analyses of the problem in which the concentrational depolarization has been taken into account can be found in few papers only [14—16].

### Theoretical considerations

The influence of Brownian rotational motion of the luminescent molecules on CDPL is analysed on the basis of the CDPL theory as formulated by BOJARSKI [17]. This theory is especially useful for self-depolarization investigations for it explains the effect of repolarization observed for highly concentrated solutions [16, 18].

The theory is valid for solutions containing two kinds of rigid molecules — donor ( $D$ ) and acceptor molecules ( $A$ ) — distributed randomly, between which manifold acts of excitation energy transfer of the type  $D^* + D \rightarrow D + D^*$ , as well as single transfer acts of the type  $D^* + A \rightarrow D + A^*$  can occur. In the frame of this theory the following relation for the emission anisotropy (EA) has been obtained

$$r/r_0 = (1 - \alpha f) \left[ 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{(\alpha f)^2}{1 - \frac{3}{4}(\alpha f)^2} \right] \quad (1)$$

where

$$f \equiv f(\gamma) = \sqrt{\pi} \gamma \exp(\gamma^2) \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma \exp(-t^2) dt \right] \quad (2)$$

$$\alpha = \alpha_0 [\gamma_D / (\gamma_D + \gamma_A)] \quad (3)$$

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_A = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{c_D}{c_{0D}} + \frac{c_A}{c_{0A}} \right). \quad (4)$$

Here  $r_0$  is EA of donor molecules in a solution where the donor concentration  $c_D \rightarrow 0$  and the acceptor concentration  $c_A = 0$ ;  $c_{0D}$  and  $c_{0A}$  are critical concentrations of the donor and acceptor, respectively [2, 3];  $\alpha_0$  is the probability that the excitation energy will not be dissipated during the transfer.

It should be noted that the general picture of energy migration among donors and its transfer to acceptors for liquid solutions the same as for rigid ones. Thus, apparently, relation [1] should give the correct description of EA also for liquid solutions. One cannot however, neglect the effect of molecule rotation on the limit value of the donor molecule EA (*i.e.* for the case of  $c_D \rightarrow 0$  and  $c_A = 0$  simultaneously) and on the energy transfer efficiency associated with rotations of molecules during their excited state lifetime [3, 9].

The limit emission anisotropy  $r_f$  for a system containing isolated and isotropically oriented rotating molecules is given by [10, 12, 19]

$$r_f = r_0 \left( \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

where  $\theta$  is the angle between the directions of molecule transition moments in the instants of its excitation and de-excitation;  $r_0$  has the same meaning as in (1).

For spherical molecules — the simplest case possible — formula (5) reduces to the known Perrin—Levshin formula [11, 13]

$$r_f = r_0 \left( 1 + \frac{kT}{V\eta} \tau_0 \right)^{-1} \quad (6)$$



where  $k$  is the Boltzmann constant;  $T$  is the temperature;  $V$  is the volume of the rotating molecule;  $\eta$  is the solution viscosity; and  $\tau_0$  is the fluorescence decay lifetime.

The mean time in which a molecule is in the excited state  $\tau_i$ , also called the localization time, is for concentrated solutions shorter than  $\tau_0$ , which is caused by intermolecular energy transfer acts competing with the fluorescence emission acts.

Denote by  $r'_{fD}$  EA of donor molecules in a liquid solution which are excited directly by an external radiation. Then the Perrin—Levshin formula (6) can be written as

$$r'_{fD} = r_0 \left[ 1 + \left( \frac{kT}{V\eta} \tau_0 \right) \frac{\tau_i}{\tau_0} \right]^{-1} \quad (7)$$

According to the assumptions of the theory [17] as well as other theories [2—7] those molecules only which have been excited by the external radiation contribute substantially to the polarization. For this reason  $r'_{fD}$  in a concentrated liquid solution corresponds to  $r_0$  in a rigid solution.

Thus the relation for the emission anisotropy in liquid solutions will be obtained when  $r_0$  in formula (1) is substituted with  $r'_{fD}$ . Then the concentration dependence of EA for liquid solution, will be given by

$$r_D/r_0 = \left[ 1 + \left( \frac{kT}{V\eta} \tau_0 \right) \frac{\tau_i}{\tau_0} \right]^{-1} \cdot (1 - \alpha f) \left[ 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{(\alpha f)^2}{1 - \frac{3}{4}(\alpha f)^2} \right], \quad (8)$$

which for  $\gamma \rightarrow 0$  (leading to  $\tau_i/\tau_0 = 1$ ) reduces to the Perrin—Levshin formula (6). The ratio  $\tau_i/\tau_0$  in (8) can be calculated from the relation [20]

$$\tau_i = \tau_0 \left[ 1 - \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{f(\gamma)}{1 - f(\gamma)} - \gamma^2 \right) \right] \quad (9)$$

derived recently based on theoretical results [21] in agreement with the CDPL theory [17].

It was already mentioned that the energy transfer efficiency depends strongly on the mutual orientation of molecules [3, 9, 22]. For solutions the energy transfer efficiency will depend on the mean value of the orientation factor  $\kappa^2$ , as employed in the theory of long-range electronic excitation energy transfer [1, 3]. According to our earlier work [23] changes of the excitation energy transfer efficiency caused by the rotation of luminescent molecules can be related to critical concentration variations. For three-dimensional solutions

$$\begin{aligned} c_{0D} &= \bar{c}_{0D} \cdot \sqrt{2/3} \left( \langle \sqrt{\kappa_{DD}^2} \rangle \right)^{-1} \\ c_{0A} &= \bar{c}_{0A} \cdot \sqrt{2/3} \left( \langle \sqrt{\kappa_{DA}^2} \rangle \right)^{-1} \end{aligned} \quad (10)$$

where  $\bar{c}_{0D}$  and  $\bar{c}_{0A}$  are critical concentrations of liquid solutions that contain very fast rotating molecules for which it is assumed that  $\kappa_{DD}^2 = \kappa_{DA}^2 = 2/3$  [3, 22];  $\langle \sqrt{\kappa_{DD}^2} \rangle$  and  $\langle \sqrt{\kappa_{DA}^2} \rangle$  are mean values of  $\kappa^2$  averaged over time and the initial orientations of the transition moments of interacting molecule pairs,  $D^* - D$  and  $D^* - A$ , respectively [23].

Results obtained recently by the author [24] which concern the course of  $\langle \sqrt{\langle \kappa_{DA}^2 \rangle} \rangle$  value for arbitrary values of so-called rotational orientation factors  $d_D$  and  $d_A$  are shown in Fig. 1. These factors are defined by formulae [12, 19]

$$d_D = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta_D \rangle - \frac{1}{2}; \quad d_A = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta_A \rangle - \frac{1}{2} \quad (11)$$

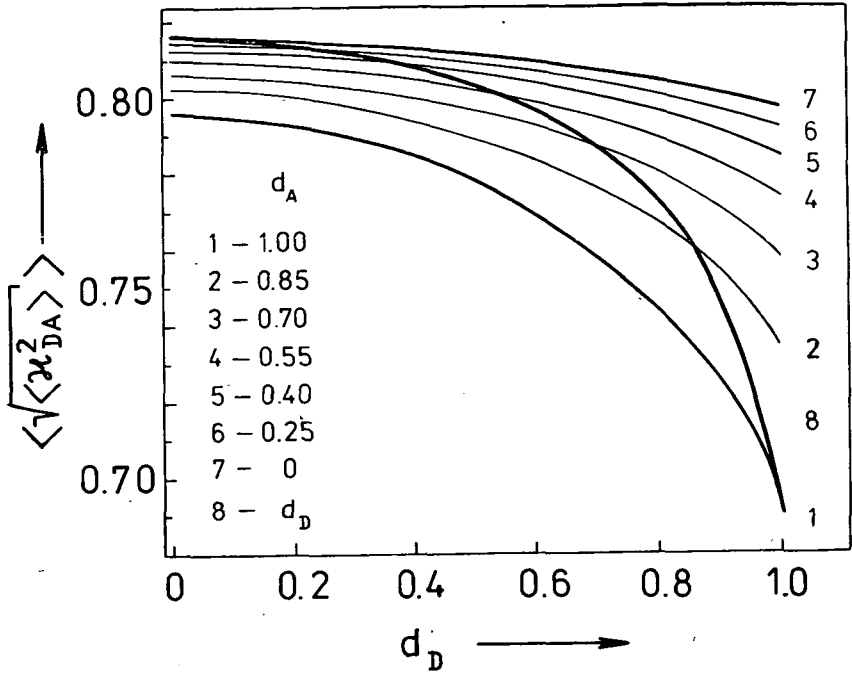


Fig. 1. Mean value of the orientation factor  $\kappa^2$ ,  $\langle \sqrt{\langle \kappa^2 \rangle} \rangle$  plotted against values of rotation depolarization factors  $d_D$  and  $d_A$  for donor and acceptor molecules in a solution [24].

where  $\theta_D$  and  $\theta_A$  have the same meaning as the angle  $\theta$  in formula (5), for the donor and acceptor molecules, respectively. In view of the above presented discussion the rotation depolarization factors for spherical molecules can be described by relations

$$d_D = \left[ 1 + \left( \frac{kT}{V_D \eta} \tau_0 \right) \frac{\tau_i}{\tau_0} \right]^{-1}; \quad d_A = \left[ 1 + \left( \frac{kT}{V_A \eta} \tau_0 \right) \frac{\tau_i}{\tau_0} \right]^{-1} \quad (12)$$

where  $V_D$  and  $V_A$  are volumes of donor and acceptor molecules, respectively (together with solvation envelope, if any [7]).

On grounds of formulae (4) and (7) the reduced concentration of a liquid solution is given by the relation

$$\gamma = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \left[ \langle \sqrt{\langle \kappa_{DD}^2 \rangle} \rangle \frac{c_D}{\bar{c}_{0D}} - \langle \sqrt{\langle \kappa_{DA}^2 \rangle} \rangle \frac{c_A}{\bar{c}_{0A}} \right] \quad (13)$$

thus depending on  $d_D$  and  $d_A$  through averaged values of  $\kappa^2$ . It follows then that EA of liquid solutions is also a function of rotation depolarization factors  $d_D$  and  $d_A$ ; indeed, the results for limit cases are as expected: for complete rotations of molecules  $d_D=0$  and from (8) it follows that  $r_D/r_0=0$ , while for a case of no rotation, i.e. for  $d_D=d_A=1$  formula (8) leads to (1).

### Discussion of results and conclusions

Formula (8) describing the effect of concentrational depolarization in liquid solutions can be written as a product of two depolarization factors — rotation factor  $d_D$  (Eq. (12)) and transfer depolarization factor  $d_t$  associated with the intermolecular excitation energy transfer and described by the right-hand side of relation (1). This does not mean, however, that both factors are independent of each other. It should be noted that molecule rotations result in increased energy transfer efficiency. This leads to shortening of the localization time  $\tau_i$ , limiting the extent of rotational motion and reducing, in turn, the efficiency of the energy transfer. Thus rotations are responsible for two concentration — dependent effects acting in opposite directions, namely the relative decrease and increase of EA as compared to the situation in rigid solutions.

Fig. 2 shows the dependence of  $r/r_0$  on concentration for different values of the rotation depolarization factor  $d_D^{(0)}$  (equal to  $d_D$  for  $c_D \rightarrow 0$ ) in solutions containing molecules of one species only, i.e., when molecule association does not occur (the dimerization constant  $K=0$  [1/M]). It should be noted that for more liquid solutions relative changes of EA with concentration (related to appropriate limit values  $r_f$ )

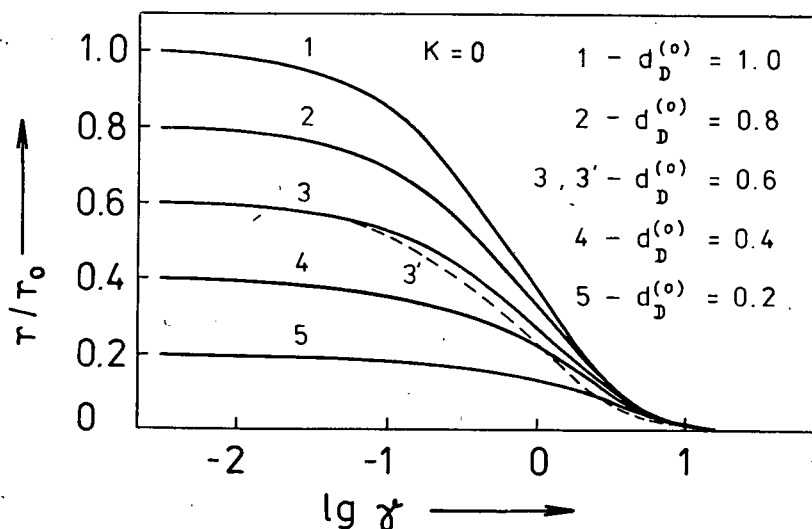


Fig. 2. Concentration dependence of EA for one-component non-dimerizing liquid solutions, obtained according to (8) for different values of rotation depolarization factors  $d_D^{(0)}$ . The dashed line 3' corresponds to the product of values of  $r/r_0$  taken from curve 1 and  $d_D^{(0)}=0.6$ .

are smaller, while at the same time at extremely high concentrations values of EA become identical independent of the solution viscosity.

This proves that the above mentioned effect of the relative rise of EA due to the shortening of  $\tau$ , prevails over the effect of depolarization caused by the molecule rotation and dominates over the range of very high solution concentrations. The same is evident from curve 3 in Fig. 2, showing the product  $d_p^{(0)} \cdot d_i$  for  $d_p^{(0)} = 0.6$  and  $d_i$  corresponding to that in a rigid solution. The effect of concentrational depolarization of liquid solutions as predicted by formula (8) is weaker than for the concentrational and rotational depolarization regarded as mutually independent.

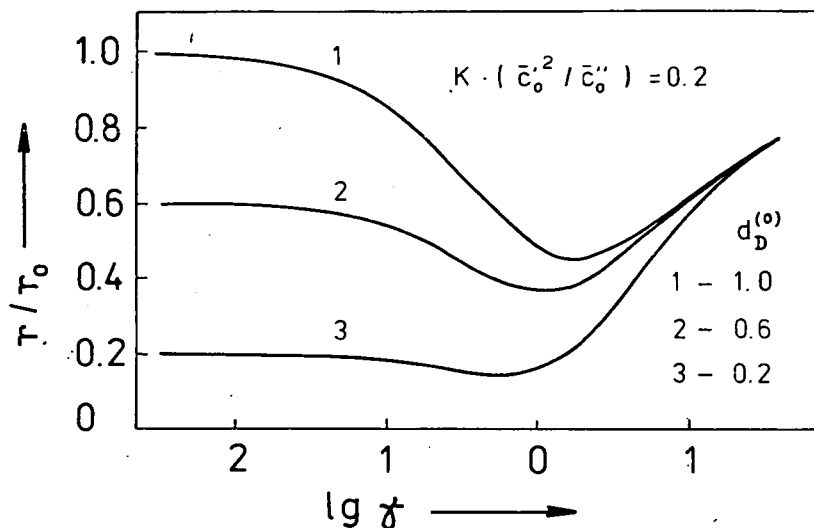


Fig. 3. Dependence of the EA on concentration, as expected in view of (8), for solutions of different viscosity and set value of  $k \cdot (\bar{c}_0'^2 / \bar{c}_0'') = 0.2$ ;  $k$  is the dimerization constant while  $\bar{c}_0'$  and  $\bar{c}_0''$  denote critical concentrations with respect to the energy transfer between monomer molecules and from monomers to dimers, respectively, for the mean value of the orientation factor equal to  $2/3$ .

Studies of systems in which molecule association takes place lead to analogous conclusions. Fig. 3 shows theoretical results for  $r/r_0$  obtained from (8) for solutions containing luminescent monomers and non-luminescent dimers only, and characterized by the same value of the dimerization constant  $K$ , but different values of  $d_p^{(0)}$ . It is evident that the presence of dimers quenching the excitation energy leads at high concentrations of solutions to the shortening of the localization time  $\tau$ , for monomers, effective enough to make the behaviour of active molecules in liquid solutions identical to that in rigid ones. As a result the repolarization of luminescence is so strong that for high concentrations the values of EA can substantially exceed the limit value  $r_f$ .

Such phenomenon has also been observed in experiments among others, for solutions of low viscosity as fluorescein in a glycerin — water solvent [16]. Some results presented in that paper have been replotted in our Fig. 4 (circles) to compare

with theoretical curves given by the modified BOJARSKI theory (relation (8)) for the solutions investigated. Data presented in [16] were used for determination, based on the Perrin—Levshin formula, of the fundamental EA, equal to  $r_0=0.4$ , and the parameter  $kT\tau_0/V_D=0.161 \text{ P}^{-1}$ . Other quantities required were obtained by comparing the experimental results with theoretical ones for the most viscous system

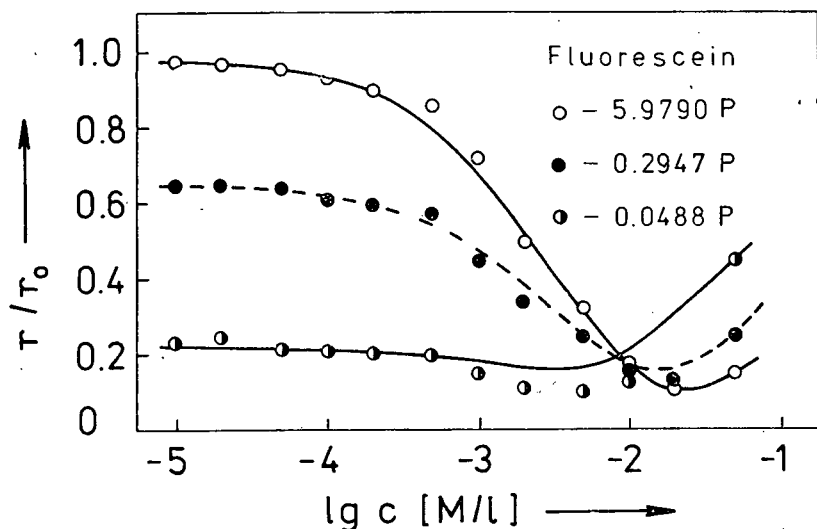


Fig. 4. Comparison of experimental values of  $r/r_0$  from [16] with theoretical (calculated according to (8)) values of concentration dependent EA for solutions investigated.

(regarded as a rigid solution). To this end the method described in [25] was employed. As a result the dimerization constant  $K=1 \text{ l/M}$  was obtained for the system mentioned, whereas such constant for the remaining two systems of lower viscosity, namely  $K=2.5 \text{ l/M}$  for solutions having  $\eta=0.2947 \text{ P}$  and  $K=13 \text{ l/M}$  for solutions with  $\eta=0.0488 \text{ P}$  were determined by fitting the theoretical curves to experimental values of  $r/r_0$  for maximum concentrations. It was assumed additionally that for solutions under consideration the values of  $\langle \sqrt{\chi_{DD}^2} \rangle$  and  $\langle \sqrt{\chi_{DA}^2} \rangle$  are equal to 0.6901, which corresponds to the rigid solution case. This can be justified by the independence of  $r/r_0$  at extremely high concentrations of the solution viscosity, as shown in Fig. 3 where  $r/r_0$  values are determined solely by the value of the dimerization constant  $K$ .

Theoretical results obtained, shown in Fig. 4, agree well, both qualitatively and quantitatively, with the experimental points. This shows that the Bojarski theory [17], adapted to dimerizing liquid solutions by allowing for rotation of active molecules, gives correct description of the concentrational depolarization effect, at the same time explaining well the strong repolarization of liquid solutions. It seems, however, that certain differences between experimental and theoretical results for the most liquid system may be associated, at least in part, with the omission of

increased rate of intermolecular energy transfer due to the translational motion of molecules accompanying their rotations [26, 27].

\* \* \*

I should like to thank Prof. C. BOJARSKI for his helpful remarks and Mr. B. PERLIK for his help in computation. This work was supported by the Polish Academy of Sciences under projects MR. I—5—2.05 and MR. I—9—4.5.3.

### References

- [1] Förster, Th.: Ann. Phys. (Leipzig) **2**, 55 (1948).
- [2] Förster, Th.: Z. Naturforsch. **4a**, 321 (1949).
- [3] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.
- [4] Eriksen, E. L., A. Ore: Physica Norvegica **2**, 159 (1967).
- [5] Knox, R.S.: Physica **39**, 361 (1968).
- [6] Bojarski, C.: Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej **163**, 19 (1970).
- [7] Sarshevskiy, A. M., A. N. Sevchenko: Anisotropy of Light Absorption and Emission by Molecules (in Russian), Minsk 1971.
- [8] Steinberg, I. Z.: Annual Review of Biochemistry (E. E. Snell, ed) Vol. 40, Ann. Review Inc., Palo-Alto, Calif. 1971, p. 83.
- [9] Dale, R. E., J. Eisinger: Biochemical Fluorescence Concepts (R. F. Chen and H. Edelhoch, eds.) Marcel Dekker, N. Y. 1975, p. 115.
- [10] Soleillet, P.: Ann. Phys. (Paris) **12**, 23 (1929).
- [11] Perrin, F.: C. R. Acad. Sci. **180**, 581 (1925).
- [12] Perrin, F.: Acta Phys. Pol. **5**, 335 (1936).
- [13] Levshin, V. L.: Z. Physik **26**, 274 (1924).
- [14] Weber, G.: Trans. Faraday Soc. **50**, 552 (1954).
- [15] Chaudhuri, K. Z.: Z. Physik **154**, 34 (1959).
- [16] Szalay, L., B. Sarkany, E. Tombacz: Acta Phys. Chem. Szeged **11**, 21 (1965).
- [17] Bojarski, C.: J. Lumin. **5**, 413 (1972).
- [18] Bojarski, C., J. Dudkiewicz: Z. Naturforsch. **27a**, 1751 (1972).
- [19] Dale, R. E.: Acta Phys. Pol. **A54**, 743 (1978).
- [20] Bojarski, C., J. Dudkiewicz: Chem. Phys. Lett. **67**, 450 (1979).
- [21] Bojarski, C., E. Grabowska: Acta Phys. Hung. **46**, 113 (1979).
- [22] Maksimov, M. Z., I. M. Rozman: Opt. i Spektr. **12**, 606 (1962).
- [23] Dudkiewicz, J. C. Bojarski: Acta Phys. Hung. (in press).
- [24] Dudkiewicz, J.: J. Lumin. (in press).
- [25] Dudkiewicz, J.: Acta Phys. Pol. **A49**, 239 (1976).
- [26] Feitelson, J.: J. Chem. Phys. **44**, 1497 (1966).
- [27] Feitelson, J.: J. Chem. Phys. **44**, 1500 (1966).

### САМО-ДЕПОЛАРИЗАЦИЯ В ФЛЮОРЕСЦИРУЮЩИХ ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

Й. Дудкиевич

Распространена теория концентрационной деполаризации фотолуминесценции Боярского на жидкие растворы. Эффект сильной деполаризации в области высоких концентраций для многих жидких растворов может быть объяснен возрастанием степени ассоциации люминесцирующих молекул и значительным ограничением их эффективного вращательного движения, в результате сокращения времени возбужденного состояния молекул.

# DIELECTRIC RELAXATION STUDIES IN SOME HORTICULTURAL MOLECULES

By

J. P. SHUKLA and D. D. SHUKLA

E. P. R. and Microwave Research Laboratory, Physics Department, Lucknow University,  
Lucknow, India

(Received 23rd January, 1980)

The dielectric relaxation studies on three horticultural molecules have been undertaken. The dielectric relaxation times at varying temperatures were evaluated. It was observed that both molecular and internal rotational processes contribute to the dielectric dispersion. The enthalpies, associated with rotational processes were also evaluated and the data obtained supported the occurrence of the molecular reorientation process in one system and the group reorientation processes in other two systems.

## *Introduction.*

The relaxation times of some fatty acids were reported earlier by POTAPENKO and WHEELER [1]. Later studies by BROOKS and HOBBS [2] on *meta*- and *para*-chloro and bromo-benzoic acids and by WILSON and WENZEKE [3] on *p*-nitrobenzoic acids were confined to the measurements and interpretation of the dipole moments only. Some hydroxy benzoic acids were studied in this laboratory [4] for their rotational behaviour. Studies on relaxation behaviour related to the microscopic and other viscosities on some halogenated benzoic acids were reported by SHUKLA and SAXENA [5] from this laboratory. The previous studies [6] on some acetic acids were also made on the measurements of dielectric constant and the formation of dimers. No data is available on the dielectric properties of the molecules of horticultural nature. These molecules, having an interdisciplinary application, were considered worthwhile to study for their relaxation behaviour including the assessment of the energies associated with different rotational modes. These could lead to some additional informations regarding their electrical properties and possibilities of extending further, their applicability to the rapid growth of plants. The dielectric investigations on three horticultural molecules; namely indol-3yl-acetic acid, indol-3yl-propionic acid, and gibberellic acid in dilute solution of dioxane were undertaken. The dielectric relaxation times and thermodynamic parameters for these systems were evaluated and compared.

### Method and Experimental Procedures

The dielectric relaxation times have been determined using the fixed frequency method of GOPALA KRISHNA [7] for dilute solutions as discussed earlier, the technique adopted being that of ROBERTS and VON HIPPEL [8]. The microwaves were generated by a C. V. 129 Klystron and the dielectric constants ( $\epsilon'$ ) and the losses ( $\epsilon''$ ) were determined using the simplified method of DAKIN and WORKS [9]. The measurements of  $\epsilon'$  were accurate to  $\pm 2\%$  and those for  $\epsilon''$  to  $\pm 5\%$ . The following relations were used for determining the dielectric relaxation times.

$$\tau = \frac{\lambda}{2\pi C} \frac{dy}{dx}$$

$$X = \frac{\epsilon'^2 + \epsilon''^2 + \epsilon' - 2}{(\epsilon' + 2)^2 + \epsilon''^2}$$

$$Y = \frac{3\epsilon''}{(\epsilon' + 2)^2 + \epsilon''^2}$$

where  $\lambda$  is the free space wavelength,  $\epsilon'$  the dielectric constant and  $\epsilon''$  is the loss factor.

The thermodynamic parameters for the dielectric relaxation process were determined using Eyring's equation. The  $\Delta H_e$  values are obtained by estimating the slope of the straight line drawn between  $\log \tau T$  and  $\frac{1}{T}$ . The other values are obtained using the following equations of Eyring [10] as described earlier.

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\Delta F_e/RT}$$

$$\Delta F_e = \Delta H_e - T\Delta S_e$$

$$\eta = \frac{hN}{V} e^{\Delta F_\eta/RT}$$

$$\Delta F_\eta = \Delta H_\eta - T\Delta S_\eta$$

Since in the present investigation we are interested in relaxation times only, it was not necessary to determine the exact weight fractions of the compounds. The solutions were maintained sufficiently dilute such that  $\tan \delta$  was always less than 0.1.

**Chemicals.** The chemicals used were of purest available quality. Indol-3yl-acetic acid and indol-3yl-propionic acid of horticultural quality were obtained from B.D.H. England. Gibberellic acid of the same quality was obtained from Phylaxia, Budapest, Hungary. The melting points of all three solids were tested before use. Dioxane, of pure quality, obtained from B.D.H. was distilled twice before use.



## Discussions

(A) *Indol-3-yl-acetic acid*

The dielectric relaxation time  $\tau$  has been found to be 14.2–21.1 p.s. in the temperature range of 283–313 K. The enthalpy of activation  $\Delta H_e$  has been observed to be 7.8 kJ  $\cdot$  mole<sup>-1</sup>. Considering the molecular dimensions, the dielectric relaxation time seems to be appreciably longer, which could be expected from the reorientation of the entire molecule. In order to ascertain the rotational behaviour of this system, the dielectric data for a rigid molecule of equivalent size was taken into account. Quinoline, which would be only slightly smaller than indol-3-yl-acetic acid was considered for the purpose and data reported by MADAN ET AL. [11] was incorporated for comparison.

Dielectric relaxation time  $\tau$  at 303 K for quinoline in dilute solution of benzene  $\cong$  7.9 p.s. is shorter than for indol-3-yl-acetic acid  $\cong$  16.5 p.s. This is due to the reasons that the latter is slightly of larger size and also due to the higher viscosity of the medium (dioxane) in which the measurements have been made. The enthalpy of activation of indol-3-yl-acetic acid  $\cong$  7.8 kJ  $\cdot$  mole<sup>-1</sup> is slightly higher than for quinoline ( $\Delta H_e \cong$  6.3 kJ  $\cdot$  mole<sup>-1</sup>) which is a rigid system. The two values are however comparable, taking into account of slightly large size of indol-3-yl-acetic acid due to the attached group —COOH at position 3 of the system. This shows that the observed process corresponds to the rotation of the entire molecule as a whole unit, although the resolution of the two processes is not possible in the present investigation.

Table I  
Dielectric parameters of the molecules

Molecule	283 K		293 K		303 K		313 K	
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$
Indol-3-yl-Acetic Acid	2.187	.027	2.203	.019	2.203	.021	2.221	.019
	2.190	.031	2.202	.027	2.218	.027	2.224	.027
	2.197	.036	2.192	.029	2.219	.030	2.229	.031
	2.211	.045	2.206	.034	2.221	.036	2.238	.037
	2.219	.045	2.208	.037	2.225	.038	2.251	.037
Indol-3-yl-Propionic Acid	2.172	.025	2.185	.027	2.196	.020	2.211	.022
	2.184	.031	2.187	.031	2.193	.022	2.220	.027
	2.193	.032	2.212	.034	2.201	.030	2.226	.031
	2.197	.037	2.219	.038	2.215	.032	2.241	.033
	2.203	.041	2.226	.038	2.218	.035	2.249	.037
Gibberellic Acid	2.168	.020	2.179	.024	2.213	.031	2.238	.031
	2.170	.021	2.184	.025	2.225	.025	2.247	.025
	2.171	.026	2.182	.028	2.227	.026	2.252	.030
	2.175	.027	2.196	.029	2.229	.030	2.254	.030
	2.180	.029	2.203	.030	2.234	.030	2.256	.034

(B) *Indol-3yl-propionic acid*

For this system, the dielectric relaxation time was found to vary from 6.6–8.3 p.s. in the temperature range of 283–313 K. A comparison of  $\tau$  (7.3 p.s.) for this molecule with  $\tau$  (16.5 p.s.) for indol-3yl-acetic acid at 303 K shows that the latter value is much longer than for the present case. This shows that the two processes are entirely different. Has this been also a molecular process the relaxation time  $\tau_B$  would have been greater than  $\tau_A$ . It can be seen from the molecular structure that the only other process which could give rise to dielectric absorption would be due to the internal rotation of  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  group attached to the ring. It would thus be justified to assign this absorption to the rotation of  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  group which yields a relaxation time of 7.3 p.s. at 303 K.

The enthalpy of activation associated to the above process has been found to be  $3.2 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$  only, which is much smaller than the enthalpy ( $\cong 7.8 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ ) for the molecular rotation of indol-3yl-acetic acid system. This seems true as the internal rotation of such a small unit would be expected to yield an enthalpy of activation of this range.

The free energy of activation for the molecule  $\Delta F_e$  increases as usual with increase in temperature. This is possible because at higher temperature the molecular collision rate increases with the result that the energy required to bring the molecules into the activated state will increase.

The entropy of the system has been found to be negative. This shows an ordered behaviour for the molecular system. A comparison shows that  $\Delta S_e$  for the present molecule is smaller than for the previous system, which is true in view of shorter rotational unit involved in the system.

Table II  
Dielectric Relaxation Times and Energy Parameters of the Molecules

Molecule	Temperature K	$\tau \times 10^{12}$ S	$\Delta F_e$ $\text{kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$	$\Delta H_e$ $\text{kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$	$\Delta S_e$ $\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$
Indol-3yl-Acetic Acid	283	21.1	11.4	7.8	-12.5
	293	19.8	11.7		-13.2
	303	16.5	11.7		-12.9
	313	14.2	11.8		-12.7
Indol-3yl-Propionic Acid	283	8.3	9.2	3.2	-20.9
	293	7.6	9.4		-20.9
	303	7.3	9.7		-21.2
	313	6.6	9.8		-20.9
Gibberellic Acid	283	14.5	10.5	3.7	-23.8
	293	13.1	10.7		-23.8
	303	12.4	11.0		-24.0

(C) *Gibberellic Acid*

Among all the three horticultural molecules, gibberellic acid has complicated molecular structure, with two  $-\text{OH}$  groups and one  $-\text{COOH}$  group attached at various positions. Looking at the size of the three molecules, this has the largest molecular dimensions. The dielectric relaxation time  $\tau$  for this molecule has been

found to lie in the range 12.4 to 14.5 p.s. in the observed temperature range of 283–303 K. The value at 303 K has been found to be 12.4 p.s. A comparison of  $\tau$  ( $\cong 12.4$  p.s.) for the present molecule with the other two systems shows that it is close to  $\tau$  ( $\cong 16.5$  p.s.) at 303 K for indol-3yl-acetic acid, which is probably attributed to the molecular rotation. Gibberellic acid having much bigger molecular size would be expected to give rise to a longer relaxation time parameter, where as  $\tau_{303} \cong 12.4$  p.s. is shorter than  $\tau_{303} \cong 16.5$  p.s. observed for indol-3yl-acetic acid. The observed relaxation time, therefore, can not be assigned to the molecular reorientation of the system. It would thus be attributed to either internal rotation of —OH group or to that of —COOH group. Since —OH group is comparatively small than —COOH group, the  $\tau$  observed here should be shorter than  $\tau$  observed for indol-3yl-propionic acid, which has been assigned to give rise to a relaxation processes due to the rotation of —COOH group, but this value of  $\tau_{303}$  ( $\cong 12.4$  p.s.) is longer than  $\tau_{303}$  ( $\cong 7.3$  p.s.) for indol-3yl-propionic acid. The internal rotation of —OH group is therefore ruled out. The only absorption process left in the system would be due to rotation of —COOH group. The observed relaxation time would therefore be caused by the internal rotation of —COOH group. Since the value obtained for gibberellic acid  $\tau$  ( $\cong 12.4$  p.s.) is longer than  $\tau$  ( $\cong 7.3$  p.s.) for indol-3yl-propionic acid, it appears that probably in the present case, there exists restricted rotation to the —COOH group due to intramolecular hydrogen bonding between the hydrogen of —COOH and oxygen present at adjacent position in the ring, where as in the case of indol-3yl-propionic acid the rotation of —COOH group is completely free.

Table III

*Relaxation Time, Viscosity and Energy Parameters for the Viscosity Process*

Molecule	T K	$\tau \times 10^{12}$ S	$\eta \times 10^3$ Poise	$\Delta F_{\eta}$ kJ·mole <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\eta}$ kJ·mole <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\eta}$ J·Mole <sup>-1</sup> deg <sup>-1</sup>
Indol-3yl- Acetic Acid	283	21.1	15.95	13.7	13.0	-26.6
	293	19.8	13.65	13.8		-27.8
	303	16.5	11.40	13.8		-28.8
	313	14.2	9.15	13.9		-29.4
Indol-3yl- Propionic Acid	283	8.3	15.95	13.7	13.0	-26.6
	293	7.6	13.65	13.8		-27.8
	303	7.3	11.40	13.8		-28.8
	313	6.6	9.15	13.9		-29.4
Gibberellic Acid	283	14.5	15.95	13.7	13.0	-26.6
	293	13.1	13.65	13.8		-27.8
	303	12.4	11.40	13.8		-28.8

The enthalpy of activation  $\Delta H_e$  for gibberellic acid has been observed to be 3.7 kJ·mole<sup>-1</sup>. A comparison of  $\Delta H_e$  for the three molecules shows that  $\Delta H_e$  for this molecule is about half of  $\Delta H_e$  ( $\cong 7.8$  kJ·mole<sup>-1</sup>) for indol-3yl-propionic acid and slightly greater than  $\Delta H_e$  ( $\cong 3.2$  kJ·mole<sup>-1</sup>) for indol-3yl-acetic acid. This exhibits an equivalent relaxation behaviour of the gibberellic acid and indol-3yl-propionic acid. It would therefore be appropriate to assign this process also to the rotation of —COOH group attached to the ring. Since the observed  $\Delta H_e$  value is

slightly greater than for indol-3-yl-propionic acid it appears that the rotation in the former case is not completely free. This is consistent with the results obtained for the relaxation time values also for above molecule.

The free energies of activation have been found to increase with rising temperature in an usual manner. The entropies for the above process have been found to be negative showing that the relaxation is a cooperative process, which is true for small rotational groups.

### Conclusion

The present studies on the three horticultural molecules exhibit both the molecular and group relaxation processes. The Gopala Krishna method followed in the investigation gives in general an average assessment of the different absorption processes. However, as has been seen from both the dielectric relaxation times and enthalpies of activation for the three systems, at least in two cases of indol-3-yl-propionic acid and gibberellic acid, predominant process contributing to the absorption appears to be from the internal motion of  $\text{—COOH}$  group attached to the ring. In case of indol-3-yl-acetic acid, it is overall rotation of the entire molecule as a unit, which is responsible for the relaxation mechanism. It would be desirable to extend such studies and also studies related to the r.f. and microwave treatments to these horticultural materials which are widely used in the process of plant growth.

### Acknowledgement

We are thankful to Dr. M. C. Saxena for his keen interest in the work and to Dr. N. K. Mehrotra for his help in data computations.

### References

- [1] Potapenko, G., D. Wheeler: *Rev. Mod. Phys.* **20**, 143 (1948).
- [2] Brooks, C. S., M. E. Hobbs: *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2851 (1940).
- [3] Wilson, C. J., H. H. Wenzke: *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1265 (1935).
- [4] Mehrotra, N. K., J. P. Shukla, M. C. Saxena: *Curr. Sci.* **35**, 120 (1966).
- [5] Shukla, J. P., M. C. Saxena: *Ind. J. Pure and Appl. Phys.* **7**, 699 (1969).
- [6] Sabesan, R., R. Varadharajan, M. Sargurumoorthy: *Ind. J. Pure and Appl. Phys.* **15**, 538 (1977).
- [7] Gopala Krishna, K. V.: *Trans. Faraday Soc.* **53**, 67 (1957).
- [8] Roberts, S., A. von Hippel: *J. Appl. Phys.* **17**, 610 (1946).
- [9] Dakin, T. W., C. N. Works: *J. Appl. Phys.* **18**, 610 (1947).
- [10] Glasstone, S., K. J. Laidler and H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw-Hill, New York 1941, p. 548.
- [11] Madan, M. P., M. Shelfoon, I. Cameron: *Can. J. Phys.* **55**, 878 (1977).

### ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ АГРО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Й. П. Шукла и Д. Д. Шукла

Проведено изучение диэлектрических свойств трех агрохимических веществ. Найлены времена диэлектрической релаксации при разных температурах. Показано, что как молекулярные, так и внутримолекулярные вращения влияют на диэлектрическую дисперсию.

# TEMPERATURE DEPENDENCE OF THERMOCHEMICAL QUANTITIES. PARAMETERS OF THE POLYNOMIAL

$$C_{p,T}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \text{ FROM GROUP CONTRIBUTIONS}$$

By

L. SERES

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 25<sup>th</sup> May, 1981)

Group contributions to the parameters of the polynomial

$$C_{p,T}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$$

have been calculated. This procedure extends the scope of application of the  $C_p^0$  function in the above form for the fast and precise calculation of the temperature-dependence of various thermochemical quantities.

Molar heat capacities ( $C_p^0$ ) of different species have been described in the polynomial form:

$$C_{p,T}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (1)$$

in a previous paper [1]. Such a procedure makes the calculation of the temperature-dependence of various thermochemical and kinetic quantities simple. Usage of a computer program (see *e.g.* the program KIRCH in [2]) makes the calculations less tiresome, although they can also be performed with a pocket calculator. The data collected in [1] permit calculations only in cases when the data required are available for all the species involved.

It has been shown that our knowledge can be widened considerably by using group values to estimate the missing thermochemical data (see *e.g.* BENSON [3]). However, to use  $C_p^0$  expressed by equation (1) in the calculation of thermochemical data at higher temperatures, a computer program must be available to perform the non-linear least squares calculations. This circumstance may cause some difficulty in the application of the suggested procedure.

To overcome this difficulty, the parameters of equation (1) have been calculated from BENSON's group values [3]. The parameters of the  $C_p^0$  functions of many species can now be obtained by summing the contributions of the various groups:

$$C_p^0 = \sum_i a_i + T \sum_i b_i + T^2 \sum_i c_i + T^3 \sum_i d_i \quad (2)$$

where subscript  $i$  refers to the  $i$ -th group of the species concerned. Thus, the scope of application of the  $C_p^0$  function in the polynomial form for the calculation of various thermochemical quantities [1] can be extended considerably.

Table I  
Thermochemical data of various species in the gas phase Hydrocarbon groups

No.	Group		$\Delta H_{298}^0$ kcal mol <sup>-1</sup> or kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{298}^0$ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a · 10/ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b · 10 <sup>2</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c · 10 <sup>6</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	d · 10 <sup>9</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>
1	[C—(H) <sub>3</sub> (C)]	C	-10.20	30.41	-0.12857	2.35477	-10.1393	1.37028
		J	-42.68	127.24	-0.53794	9.85236	-42.4228	5.73325
2	[C—(H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub> ]	C	-4.93	9.42	-3.24681	2.32747	-13.9412	3.32925
		J	-20.63	39.41	-13.5847	9.73813	-58.3300	13.9296
3	[C—(H)(C) <sub>3</sub> ]	C	-1.90	-12.07	-20.2397	2.82589	-23.3852	7.21075
		J	-7.95	-50.50	-84.6831	11.8235	-97.8437	30.1697
4	[C—(C) <sub>4</sub> ]	C	0.50	-35.10	-50.1623	4.34818	-45.2765	15.5862
		J	2.09	-146.86	-209.879	18.1928	-189.437	65.2127
5	[C <sub>d</sub> —(H) <sub>2</sub> ]	C	6.26	27.61	1.34016	1.95726	-10.8810	2.44350
		J	26.19	115.52	5.60723	8.18917	-45.5261	10.2236
6	[C <sub>d</sub> —(H)(C)]	C	8.59	7.97	10.6499	1.15718	-4.15577	-0.03039
		J	35.94	33.35	44.5592	4.48164	-17.3877	-0.12715
7	[C <sub>d</sub> —(C) <sub>2</sub> ]	C	10.34	-12.70	21.4700	0.81169	-5.64587	1.46702
		J	43.23	-53.14	89.8305	3.39611	-23.6223	6.13801
8	[C <sub>d</sub> —(C <sub>d</sub> )(H)]	C	6.78	6.38	-21.3988	3.01542	-30.5372	11.5164
		J	28.37	26.69	-89.5325	12.6156	-127.768	48.1846
9	[C <sub>d</sub> —(C <sub>d</sub> )(C)]	C	8.88	-14.6	-10.5741	2.66979	-32.0174	13.0129
		J	37.15	-61.09	-44.2421	11.1704	-133.961	54.4460
10	[C <sub>d</sub> —(C <sub>B</sub> )(H)]	C	6.78	6.38	-21.3913	3.01520	-30.5237	11.5153
		J	28.37	26.69	-89.5014	12.6165	-127.711	48.1800
11	[C <sub>d</sub> —(C <sub>B</sub> )(C)]	C	8.64	-14.6	-10.5741	2.66979	-32.0174	13.0129
		J	36.15	-61.09	-44.2421	11.1702	-133.961	54.4460
12	[C <sub>d</sub> —(C <sub>t</sub> )(H)]	C	6.78	6.38	-21.3913	3.0152	-30.5237	11.5153
		J	28.37	26.69	-89.5012	12.6156	-127.711	48.1800
13	[C <sub>d</sub> —(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ]	C	8.0					
		J	33.47					
14	[C <sub>d</sub> —(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> ]	C	4.6					
		J	19.25					
15	[C—(C <sub>d</sub> )(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	-4.76	9.80	-25.4663	3.24954	-25.6242	8.16307
		J	-19.92	41.00	-106.551	13.5960	-107.212	34.1543
16	[C—(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub> ]	C	-4.29	10.2	-54.1897	4.53600	-43.5877	16.2486
		J	-17.95	42.68	-226.730	18.9786	-182.371	67.9841
17	[C—(C <sub>d</sub> )(C <sub>B</sub> )(H) <sub>2</sub> ]	C	-4.29	10.2	-54.1897	4.5360	-43.5877	16.2485
		J	-17.95	42.68	-226.730	18.9786	-182.371	67.9841
18	[C—(C <sub>t</sub> )(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	-4.73	10.30	-17.4220	2.75939	-19.3447	5.68257
		J	-19.79	43.09	-72.8936	11.5453	-80.9382	23.7759

19	[C—(C <sub>B</sub> )(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	-4.86	9.34	-24.7360	3.67869	-33.8089	12.0376
		J	-20.33	39.08	-103.495	15.3916	-141.456	50.3653
20	[C—(C <sub>d</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)]	C	-1.48	-11.69	-46.8767	3.99092	-38.9247	13.8966
		J	-6.19	-48.91	-196.132	16.6980	-162.861	58.1434
21	[C—(C <sub>i</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)]	C	-1.72	-11.19	-34.4194	3.25794	-28.7990	9.56459
		J	-7.20	-46.82	-144.011	13.6312	-120.495	40.0182
22	[C—(C <sub>B</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)]	C	-0.98	-12.15	-42.5272	4.21317	-43.6737	16.0478
		J	-4.10	-50.83	-177.934	17.6279	-182.731	67.1440
23	[C—(C <sub>d</sub> )(C) <sub>3</sub> ]	C	1.68	-34.72	-73.4441	5.33751	-58.3124	21.2436
		J	7.03	-145.27	-307.290	22.3321	-243.979	88.8832
24	[C—(C <sub>B</sub> )(C) <sub>3</sub> ]	C	2.81	-35.18	-93.2429	6.68319	-79.3496	30.8155
		J	11.75	-147.19	-390.128	27.9625	-331.999	128.932
25	[C <sub>i</sub> —(H)]	C	26.93	24.7	18.7311	1.5457	-15.5117	6.14453
		J	112.67	103.34	78.3708	6.46729	-64.9010	25.7087
26	[C <sub>i</sub> —(C)]	C	27.55	6.35	20.1401	0.38202	0.05672	-0.85646
		J	115.27	26.57	84.2664	1.59837	0.23732	-3.58343
27	[C <sub>i</sub> —(C <sub>d</sub> )]	C	29.20	6.43	9.34644	0.37397	8.49730	-7.68715
		J	122.17	26.90	39.1055	1.56469	35.5527	-32.1630
28	[C <sub>i</sub> —(C <sub>B</sub> )]	C	29.20	6.43	9.34644	0.37397	8.49730	-7.68715
		J	122.17	26.90	39.1055	1.56469	35.5527	-32.1630
29	[C <sub>B</sub> —(H)]	C	3.30	11.53	-18.6837	2.12158	-15.3099	4.37156
		J	13.80	48.24	-78.1728	8.87669	-64.0566	18.2906
30	[C <sub>B</sub> —(C)]	C	5.51	-7.69	14.0046	0.31667	4.57456	-3.70304
		J	23.05	-32.1750	58.5952	1.32490	19.1400	-15.4935
31	[C <sub>B</sub> —(C <sub>d</sub> )]	C	5.68	-7.80	23.4057	0.40374	0.84074	-1.60942
		J	23.76	-32.64	97.9294	1.68925	3.51766	-6.73381
32	[C <sub>B</sub> —(C <sub>i</sub> )]	C	5.68	-7.80	23.4056	0.40374	0.84038	-1.60942
		J	23.76	-32.64	97.9294	1.68925	3.51615	-6.73386
33	[C <sub>B</sub> —(C <sub>B</sub> )]	C	4.96	-8.64	-13.2698	2.14419	-22.0807	7.91812
		J	20.75	-36.15	-55.5210	8.9713	-92.3856	33.1294
34	[C <sub>a</sub> ]	C	34.20	6.0	15.6166	1.05932	-10.3753	3.72057
		J	143.09	25.10	65.3399	4.43220	-43.4103	15.5669
35	[C <sub>BF</sub> —(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>BF</sub> )]	C	4.8	-5.0	0.72194	1.25303	-9.96682	2.86776
		J	20.08	-20.92	3.02059	5.24267	-41.7012	11.9587
36	[C <sub>BF</sub> —(C <sub>B</sub> )(C <sub>BF</sub> ) <sub>2</sub> ]	C	3.7	-5.0	0.72194	1.25303	-9.96682	2.86776
		J	15.48	-20.92	3.02059	5.24267	-41.7012	11.9987
37	[C <sub>BF</sub> —(C <sub>BF</sub> ) <sub>3</sub> ]	C	1.5	1.4	-19.4352	1.73958	-15.5515	5.20323
		J	6.28	5.86	-81.3170	7.27840	-65.0675	21.7703
38	cis-Correction	C	1.00	0.0	-26.4775	0.54328	-4.02093	0.97260
		J	4.18	0.0	-110.781	2.27308	-16.8236	4.06936
39	ortho-Correction	C	0.57	-1.61	-8.18322	1.11744	-17.9844	8.29380
		J	2.38	-6.74	-34.2386	4.67539	-75.2467	34.7013



## Corrections to be Applied to Ring-compound Estimates

Ring		$\Delta H_{f298}^0$ / kcal mol <sup>-1</sup> or kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{298}^0$ / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a · 10/ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b · 10 <sup>2</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c · 10 <sup>6</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	d · 10 <sup>9</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>
c-propane	C	27.6	32.1	-65.3780	1.69580	-20.4667	8.42331
	J	115.48	134.306	-273.541	7.09523	-85.6327	35.2431
c-butane	C	26.2	29.8	-79.7807	1.39105	-9.94155	2.62575
	J	109.62	124.68	-333.803	5.82015	-41.5957	10.9861
c-butene	C	29.8	29.0	-44.2188	0.85618	-8.54718	3.07453
	J	124.68	121.34	-185.012	3.58226	-35.7614	12.8638
c-pentane	C	6.3	27.3	-115.538	2.18462	-19.0291	6.80004
	J	26.36	114.22	-483.411	9.14045	-79.6178	28.4514
c-pentene	C	5.9	25.8	-63.4951	-0.27455	16.4327	-9.59419
	J	24.68	107.95	-265.663	-1.14872	68.7544	-40.1421
c-hexane	C	0.0	18.8	-91.8337	0.72720	18.1873	-14.0674
	J	0.0	78.66	-384.232	3.04260	76.0957	-58.8580
c-hexene	C	1.4	21.5	-96.5478	2.28373	-17.5803	4.48817
	J	5.86	89.96	-403.956	9.55513	-73.5560	18.77850

## Oxygen-containing Compounds

No.	Group	$\Delta H_{f298}^0$ / kcal mol <sup>-1</sup> or kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{298}^0$ / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a · 10/ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b · 10 <sup>2</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c · 10 <sup>6</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	d · 10 <sup>9</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>
1	[O(H) <sub>2</sub> ]	C	-57.8	45.1	95.3019	1.53611	41.4284
		J	-241.83	188.70	398.743	-6.42728	173.336
2	[O(H)(C)]	C	-37.9	29.07	50.5235	-0.68993	16.9306
		J	-158.57	121.63	211.390	-2.88667	70.8376
3	[O(H)(C <sub>B</sub> )]	C	-37.9	29.1	-197.615	10.6686	-147.479
		J	-158.57	121.75	-826.821	44.6374	-617.052
4	[O(H)(O)]	C	-16.3	27.85	24.5178	1.17223	-9.41261
		J	-68.20	116.52	102.582	4.90461	-39.3824



5	[O(H)(CO)]	C	-58.1	24.5	-19.5360	2.66069	-27.7324	10.8889
		J	-243.09	102.51	-81.7388	11.1323	-116.032	45.5592
6	[O(C) <sub>3</sub> ]	C	-23.2	8.68	37.3508	-0.27931	7.37222	-3.69635
		J	-97.07	36.32	156.276	-1.16863	30.8454	-15.4655
7	[O(C)(O)]	C	-4.5	9.4	54.7563	-1.04219	18.0923	-8.93282
		J	-18.83	39.33	229.100	-4.36052	75.6982	-37.3749
8	[O(O) <sub>2</sub> ]	C	19.0	9.4	54.7563	-1.04219	18.0923	-8.93282
		J	79.50	39.33	229.100	-4.36052	75.6982	-37.3749
9	[CO(H) <sub>2</sub> ]	C	-26.0	52.3	32.4434	0.79426	42.8569	-39.1509
		J	-108.78	218.82	135.743	3.32319	179.313	-163.807
10	[CO(H)(C)]	C	-29.1	34.9	48.7824	0.47118	9.72417	-7.12061
		J	-121.75	146.02	204.105	1.97142	40.6859	-29.7926
11	[CO(H)(O)]	C	-32.1	34.9	46.2752	0.63639	6.79527	-5.58808
		J	-134.31	146.02	193.615	2.66266	28.4314	-23.3805
12	[CO(C) <sub>2</sub> ]	C	-31.4	15.0	33.6942	0.67153	3.34527	-3.83476
		J	-131.38	62.76	140.976	2.80968	13.9966	-16.0446
13	[CO(C)(O)]	C	-35.1	14.8	39.7537	0.61812	3.00834	-3.76826
		J	-146.86	61.92	166.330	2.58621	12.5869	-15.7664
14	[C(H) <sub>3</sub> (O)]	C	-10.08	30.41	0.40061	2.32282	-9.55691	1.05477
		J	-41.27	127.24	1.67615	9.71868	-39.9861	4.41316
15	[C(H) <sub>2</sub> (O)(C)]	C	-8.1	9.8	-34.6110	3.69163	-32.4810	11.3583
		J	-33.89	41.00	-144.812	15.4458	-135.901	47.5231
16	[C(H)(O)(C) <sub>2</sub> ]	C	-7.2	-11.0	-53.8976	4.78986	-52.5418	20.4416
		J	-30.12	-46.02	-225.508	20.0408	-219.835	85.5277
17	[C(O)(C) <sub>3</sub> ]	C	-6.6	-33.56	-62.1486	5.16292	-61.9195	24.7600
		J	-27.61	-140.415	-260.030	21.6017	-259.071	103.596
18	[C(H) <sub>3</sub> (CO)]	C	-10.08	30.41	-0.12863	2.35477	-10.1394	1.37028
		J	-42.17	127.24	-0.53819	9.85236	-42.4232	5.73325
19	[C(H) <sub>2</sub> (CO)(C)]	C	-5.2	9.6	3.59622	2.51711	-20.6641	7.34899
		J	-21.76	40.17	15.0466	10.5316	-86.4586	30.74817
20	[C <sub>d</sub> (O)(H)]	C	8.6	8.0	46.2607	1.00718	89.6967	0.84507
		J	35.98	33.47	193.554	4.21404	375.291	3.53577
21	[C <sub>B</sub> (O)]	C	-0.9	-10.2	-44.4976	4.06574	-48.3860	19.0831
		J	-3.77	-42.68	-186.178	17.0110	-202.447	79.8437
22		C	26.9	30.50	45.3787	-3.66015	57.1061	-27.3231
		J	112.55	127.61	189.865	-15.3141	238.932	-114.320
23		C	25.7	27.7	-53.1523	0.24028	-4.32367	7.38501
		J	107.53	115.90	-222.389	1.00533	-18.0902	30.8989

*Nitrogen-containing Compounds*

No.	Group		$\Delta H_{\text{agg}}^0$ kcal mol <sup>-1</sup> or kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{\text{agg}}^0$ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a · 10/ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b · 10 <sup>2</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c · 10 <sup>3</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	d · 10 <sup>4</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>
1	[C(N)(H) <sub>3</sub> ]	C	-10.08	30.41	-0.12858	2.35477	-10.1393	1.37029
		J	-42.17	127.24	-0.53798	9.85223	-42.4228	5.73329
2	[C—(N)(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	-6.6	9.8	-18.9138	3.01262	-23.2942	7.40836
		J	-27.61	41.00	-79.1355	12.6048	-97.4629	30.9966
3	[C—(N)(C) <sub>2</sub> (H)]	C	-5.2	-11.7	-37.3690	3.82532	-38.2549	13.9859
		J	-21.75	-48.95	-156.352	16.0051	-160.059	58.5170
4	[C—(N)(C) <sub>3</sub> ]	C	-3.2	-34.1	-56.1025	4.57138	-53.4861	20.1061
		J	-13.39	-142.67	-234.733	19.8798	-223.786	84.1239
5	[N—(C)(H) <sub>3</sub> ]	C	4.8	29.71	32.8362	0.78470	1.50372	-2.16489
		J	20.08	124.31	137.387	3.28318	6.29156	-9.05790
6	[N—(C) <sub>2</sub> (H)]	C	15.4	8.94	-2.22472	1.83506	-13.2690	3.79109
		J	64.43	37.41	-9.30823	7.67789	-55.5175	15.8619
7	[N—(C) <sub>3</sub> ]	C	24.4	-13.46	-20.1529	2.45457	-22.9560	7.10337
		J	102.09	-56.32	-84.3198	10.2699	-96.0479	29.7205
8	[N—(N)(H) <sub>2</sub> ]	C	11.4	29.13	3.93839	2.44982	-20.3582	6.99005
		J	47.70	121.88	16.4782	10.2500	-85.1787	29.2464
9	[N—(N)(C)(H)]	C	20.9	9.61	3.45879	1.99764	-18.7173	6.70370
		J	87.45	40.21	14.4716	8.35813	-78.3132	28.0483
10	[N <sub>A</sub> —(H)]	C	25.1	26.8	26.9021	0.55638	0.53168	-1.36833
		J	105.02	112.13	112.558	2.32789	2.22455	-5.72509
11	[N—(C <sub>B</sub> )(H) <sub>2</sub> ]	C	4.8	29.71	32.8361	0.78470	1.50306	-2.16491
		J	20.08	124.31	137.386	3.28318	6.28880	-9.05798
12	[C <sub>B</sub> —(N)]	C	-0.5	-9.69	-35.7156	3.69462	-44.8670	18.0561
		J	-2.09	-40.54	-149.434	15.4583	-187.724	75.5467
13	[CO—(N)(H)]	C	-29.6	34.93	46.3301	0.65844	6.03398	-5.05496
		J	-123.85	146.147	193.845	2.75491	25.2462	-21.1500
14	[CO—(N)(C)]	C	-32.8	16.2	36.8768	0.38941	7.00140	-3.37865
		J	-137.24	67.78	154.292	1.62929	29.2939	-14.1363
15	[N—(CO)(H) <sub>2</sub> ]	C	-14.9	24.69	-32.5291	3.09738	-24.2736	7.77065
		J	-62.34	103.30	-136.102	12.9594	-101.561	32.5124
16	[C—(CN)(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	22.5	40.20	15.9367	3.80737	-22.8625	4.49026
		J	94.14	168.20	66.6793	15.9300	-95.6567	18.7872
17	[C—(CN)(C) <sub>2</sub> (H)]	C	25.8	19.80	44.5475	2.59553	-14.5810	2.77019
		J	107.95	82.84	186.387	10.8597	-61.0069	11.5905
18	[C <sub>d</sub> —(CN)(H)]	C	37.4	36.58	16.2789	3.41575	-25.0051	6.52183
		J	156.48	153.05	68.1111	14.2915	-104.621	27.2873






19	[C <sub>a</sub> —(NO <sub>2</sub> )(H)]	C	0.0	44.4	—6.46303	5.59142	—47.2394	15.1674
		J	0.0	185.77	—27.0413	23.3945	—197.648	63.4604
20	[C <sub>B</sub> (CN)]	C	35.8	20.50	31.3116	2.94963	—27.0020	9.27539
		J	149.79	85.77	131.008	12.3413	—112.976	38.8082
21	[C <sub>t</sub> —(CN)]	C	63.8	35.4	55.9837	2.07473	—19.0015	6.95655
		J	266.94	148.11	234.236	8.68067	—79.5002	29.1062
22	[O—(NO)(C)]	C	—5.9	41.9	49.5292	1.59512	—6.72626	—0.27066
		J	—24.69	175.31	207.230	6.67398	—28.1427	—1.13244
23	[C—N <sub>A</sub> ](H) <sub>2</sub> ] ]	C	—10.08	30.41	—0.12858	2.35477	—10.1392	1.37028
		J	—42.17	127.23	—0.53798	9.85223	—42.4224	5.73329
24	[C—(N <sub>A</sub> )(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	—5.50	9.42	—3.24681	2.32747	—13.9382	3.32919
		J	—23.01	39.41	—13.5846	9.73813	—58.3174	13.9293
25	[C—(N <sub>A</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)]	C	—3.30	—12.07	—20.2397	2.82589	—23.3852	7.21075
		J	—13.81	—50.50	—84.6829	11.8235	—97.8437	30.1698
26	[C—N <sub>A</sub> ](C) <sub>3</sub> ]	C	—1.90	—35.10	—50.1623	4.34818	—45.2765	15.5862
		J	—7.95	—146.86	—209.879	18.1928	—189.437	65.2118
27	[N <sub>A</sub> —(C)]	C	32.50	8.0	18.8316	1.00732	—11.3817	4.73510
		J	135.98	33.47	78.7914	2.21463	—47.6210	19.8117

*Halogen-containing Compounds*

1	[C—(F) <sub>3</sub> (C)]	C	—158.4	42.5	25.2890	4.46920	—39.2869	12.0644
		J	—662.75	177.82	105.809	18.6991	—164.376	50.4774
2	[C—(F)(H) <sub>2</sub> (C)]	C	—51.5	35.4	—7.97369	3.75980	—29.5153	9.32093
		J	—215.48	148.11	—33.3619	15.7310	—123.492	38.9988
3	[C—(Cl) <sub>3</sub> (C)]	C	—20.7	50.4	73.2732	4.22792	—46.3482	17.7478
		J	—86.61	210.87	306.575	17.6896	—193.920	74.2568
4	[C—(Cl) <sub>2</sub> (H)(C)]	C	—18.9	43.7	32.6693	3.89784	—35.1709	11.6275
		J	—79.08	182.84	136.688	16.3086	—147.155	48.6495
5	[C—(Cl)(H) <sub>2</sub> (C)]	C	—16.5	37.8	7.64606	3.48116	—28.6314	9.75781
		J	—69.04	158.16	31.9911	14.5652	—119.794	40.8267
6	[C—(Br) <sub>3</sub> (C)]	C		55.7	94.9607	3.44283	—39.3741	15.7495
		J		233.05	397.316	14.4048	—164.741	65.8959
7	[C—(Br)(H) <sub>2</sub> (C)]	C	—5.4	40.8	2.48882	3.86772	—34.2162	12.0933
		J	—22.59	170.71	10.4132	16.1825	—143.161	50.5984
8	[C—I(H) <sub>2</sub> (C)]	C	8.0	43.0	0.55952	3.97186	—34.9545	12.3784
		J	33.47	179.91	2.34103	16.6183	—146.250	51.7912
9	[C—I(H) <sub>2</sub> (C) <sub>2</sub> ]	C	10.5	21.3	8.88289	3.74583	—36.1824	12.6422
		J	43.93	89.12	37.1660	15.6726	—151.387	52.8950
10	[C—(Cl)(Br)(H)(C)]	C		45.70	41.6428	3.66912	—34.8906	13.0415
		J		191.21	174.234	15.3516	—145.982	54.5656

No.	Group	$\Delta H_{\text{fase}}^{\circ}$ kcal mol <sup>-1</sup> or kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{\text{gas}}^{\circ}$ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a · 10/ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b · 10 <sup>3</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c · 10 <sup>6</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	d · 10 <sup>9</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>
11	C <sub>d</sub> -(F) <sub>3</sub>	-77.5 ~	37.3	36.9318	2.65499	-24.1777	8.43921
12	C <sub>d</sub> -(Cl) <sub>3</sub>	-324.26	156.06	154.523	11.1085	-101.159	35.3097
13	C <sub>d</sub> -(Br) <sub>3</sub>	-1.8	42.1	59.7574	2.44749	-23.7920	8.34164
14	C <sub>d</sub> -(F)(Cl)	-7.53	176.15	250.025	10.2403	-99.5457	34.9014
15	C <sub>d</sub> -(F)(Br)		47.6	77.3479	2.07955	-20.7993	7.47221
16	C <sub>d</sub> -(F)(Cl)		199.16	323.624	8.70083	-87.0243	31.2637
17	C <sub>d</sub> -(F)(Br)		39.8	36.8044	3.01484	-29.9309	10.8079
18	C <sub>d</sub> -(F)(Cl)		166.52	153.990	12.6141	-125.231	45.2203
19	C <sub>d</sub> -(F)(Br)		42.5	53.5284	2.40967	-21.7542	7.00641
20	C <sub>d</sub> -(Cl)(Br)		177.82	223.963	10.0821	-91.0196	29.3148
21	C <sub>d</sub> -(F)(H)	-37.6	45.1	96.9061	0.76529	-2.2788	-4.93257
22	C <sub>d</sub> -(F)(H)	-157.32	188.7	405.455	3.20197	9.53065	-20.6379
23	C <sub>d</sub> -(Cl)(H)		32.8	-2.62884	3.09623	-27.3390	9.34189
24	C <sub>d</sub> -(Br)(H)	-1.2	137.24	-10.991	12.9546	-114.386	39.0865
25	C <sub>d</sub> -(Br)(H)	-5.02	35.4	17.4843	2.65290	-22.4436	7.26045
26	C <sub>d</sub> -(Br)(H)	11.0	148.11	73.1543	11.0997	-93.9040	30.3777
27	C <sub>d</sub> -(I)(H)	46.02	160.25	9.01923	3.26919	-32.8267	12.4304
28	C <sub>d</sub> -(I)(H)	24.5	40.5	37.7365	13.6783	-137.347	52.0088
29	C <sub>d</sub> -(Cl)	102.51	169.45	32.5676	2.45017	-22.3799	7.92354
30	C <sub>d</sub> -(Cl)		33.4	136.263	10.2515	-93.6375	33.1521
31	C <sub>d</sub> -(Br)		139.75	59.1678	0.85088	-6.75683	1.93400
32	C <sub>d</sub> -(Br)		36.1	247.560	3.56008	-28.2706	8.09186
33	C <sub>d</sub> -(I)		151.04	63.3969	0.88870	-8.79468	3.26923
34	C <sub>d</sub> -(I)		37.9	265.253	3.71832	-36.7969	13.6785
35	C <sub>d</sub> -(F)	-42.8	158.57	64.3969	0.88870	-8.79468	3.26923
36	C <sub>d</sub> -(F)	-179.08	16.1	269.437	3.71832	-36.7969	13.6785
37	C <sub>d</sub> -(Cl)	-3.8	67.36	-4.77662	3.14999	-33.3810	12.5612
38	C <sub>d</sub> -(Cl)	-15.9	18.9	-19.9854	13.1796	-139.666	52.5561
39	C <sub>d</sub> -(Br)	10.7	79.08	19.9175	2.47152	-25.0357	8.72649
40	C <sub>d</sub> -(Br)	44.77	21.6	83.3350	10.3408	-104.749	36.5116
41	C <sub>d</sub> -(I)	100.42	90.37	28.5533	2.26669	-23.2378	8.21083
42	C <sub>d</sub> -(I)	24.0	23.7	119.467	9.48383	-97.2270	34.3541
43	C <sub>d</sub> -(F) <sub>3</sub>	-162.7	99.16	114.725	2.50392	-28.4218	11.1429
44	C <sub>d</sub> -(F) <sub>3</sub>	-680.74	42.8	-17.1592	10.4764	-118.917	46.6219
45	C <sub>d</sub> -(F) <sub>3</sub>		179.08	-71.7939	6.57808	-68.7282	25.6714
46	C <sub>d</sub> -(F) <sub>3</sub>				27.5227	-287.559	107.409

1	[C—(H) <sub>3</sub> (S)]	C	-10.08	30.41	-0.12863	2.35477	-10.1393	1.37028
		J	-42.17	127.24	-0.53818	9.85236	-42.4232	5.73325
2	[C—(C)(H) <sub>2</sub> (S)]	C	-5.65	9.88	-10.3863	2.50400	-13.1644	3.31216
		J	-23.64	41.34	-43.4564	10.4767	-55.0798	13.8581
3	[C—(C) <sub>2</sub> (H)(S)]	C	-2.64	-11.32	-30.7665	3.51939	-32.4716	10.9264
		J	-11.05	-47.36	-128.727	14.7251	-135.861	45.7161
4	[C—(C) <sub>3</sub> (S)]	C	-0.55	-34.41	-36.6981	3.67289	-33.1473	8.20567
		J	-2.30	-143.97	-153.545	15.3674	-138.688	34.3325
5	[C <sub>B</sub> —(S)]	C	-1.8	10.20	-44.4842	4.06530	-48.3650	19.0805
		J	-7.53	42.68	-186.122	17.0092	-202.359	79.8328
6	[C <sub>d</sub> —(H)(S)]	C	8.56	8.0	10.6499	1.15719	-4.15581	-0.03040
		J	35.82	33.47	44.5592	4.84168	-17.3879	-0.12720
7	[C <sub>d</sub> —(C)(S)]	C	10.93	-12.41	29.0382	0.20512	-0.85296	0.88804
		J	45.73	-51.92	121.496	0.85822	-3.56878	3.71556
8	[S—(C)(H)]	C	4.62	32.73	47.1743	0.41932	-1.27322	0.07441
		J	19.33	136.94	197.377	1.75443	-5.32715	0.31133
9	[S—(C <sub>B</sub> )(H)]	C	11.96	12.66	61.4088	-0.81258	18.2174	-8.38456
		J	50.04	52.97	256.934	-3.39983	76.2216	-35.0810
10	[S—(C) <sub>2</sub> ]	C	11.51	13.15	57.0860	-0.42474	7.04715	-2.77241
		J	48.16	55.02	238.848	-1.77711	29.4853	-11.5998
11	[S—(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> ]	C	-4.54	16.48	46.4150	-0.12876	7.57212	-1.16964
		J	-19.00	68.95	194.200	-0.53873	31.6818	-4.89377
12	[S—(S)(C)]	C	7.05	12.37	39.4952	0.64325	-8.01129	2.75383
		J	29.50	51.76	165.248	2.69136	-33.5192	11.5219
13	[S—(S) <sub>2</sub> ]	C	3.01	13.4	31.4964	0.77580	-9.75338	4.25273
		J	12.59	56.07	131.781	3.2460	-40.8081	17.7933
14	[C—(SO)(H) <sub>3</sub> ]	C	-10.08	30.41	-0.12858	2.35477	-10.1393	1.37028
		J	-42.17	127.24	-0.53797	9.85236	-42.4228	5.73333
15	[SO—(C) <sub>2</sub> ]	C	-14.41	18.10	21.9473	3.37991	-43.6119	18.8105
		J	-60.29	75.73	91.8275	14.1415	-182.472	78.7010
16	[C—(SO <sub>2</sub> )(H) <sub>2</sub> ]	C	-10.08	30.41	-0.12858	2.35477	-10.1393	1.37028
		J	-42.17	127.24	-0.53797	9.85236	-42.4228	5.73333
17	[CO—(S)(C)]	C	-31.56	15.43	33.0893	0.71637	2.33423	-3.19742
		J	-132.05	64.56	138.446	2.99729	9.76642	-13.3780
18	[S—(H)(CO)]	C	-1.41	31.20	67.8808	0.33163	-0.59360	-1.25131
		J	-5.89	130.54	284.013	1.38754	-2.48362	-5.23548
19	[CS—(N) <sub>2</sub> ]	C	-31.56	15.43	33.0893	0.71637	2.33423	-3.19742
		J	-132.05	64.56	138.446	2.99729	9.76642	-13.3780
20	[N—(CS)(H) <sub>2</sub> ]	C	12.78	29.19	8.28988	2.27934	-19.6902	7.05934
		J	53.47	122.13	34.6849	9.53676	-82.3883	29.5363

No.	Group		$\Delta H_{f298}^0$ kcal mol <sup>-1</sup> or kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{298}^0$ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	a · 10/ cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b · 10 <sup>2</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c · 10 <sup>6</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	d · 10 <sup>9</sup> / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>
21		C J	17.70 74.06	29.47 123.30	-66.1041 -276.580	2.13517 8.93355	-33.2547 -139.138	12.6918 53.1025
22		C J	19.37 81.04	27.18 113.72	-80.8421 -338.243	1.73668 7.26627	-21.1635 -88.5481	6.17446 25.8339
23		C J	1.73 7.24	23.56 98.57	-95.5376 -399.729	2.14372 8.96932	-22.9360 -95.9642	5.45174 22.8101
24		C J	0 0	16.10 67.36	-152.527 -638.173	3.58279 14.9904	-20.1302 -84.2248	0.82361 3.44598
25		C J	1.73 7.24	23.56 98.57	-95.5376 -399.729	2.14372 8.96932	-22.9360 -95.9642	5.45174 22.8101

## Radicals

1	[·C—(C)(H) <sub>2</sub> ]	C J	35.82 149.87	30.7 128.45	4.99280 20.8898	2.33523 9.77060	-18.7613 -78.497	6.38442 26.7124
2	[·C—(C) <sub>2</sub> (H)]	C J	37.45 156.69	10.74 44.94	10.7662 45.0458	1.76526 7.38585	-14.7999 -61.92278	4.92079 20.5885
3	[·C—(C) <sub>3</sub> ]	C J	38.00 158.99	-10.77 -45.06	2.66049 11.1315	1.72111 7.20112	-16.4955 -69.0172	5.38030 22.5111
4	[C—(C·)(H) <sub>3</sub> ]	C J	-10.08 -42.17	30.41 127.23	-0.12858 -0.53798	-2.35477 -9.85236	-10.1393 -42.4228	1.37028 5.73325
5	[C—(C·)(C)(H) <sub>2</sub> ]	C J	-4.95 -20.71	9.42 39.41	-3.24681 -13.5846	2.32746 9.73813	-13.9382 -58.3174	3.32919 13.9293
6	[C—(C·)(C) <sub>2</sub> (H)]	C J	-1.9 -7.95	-12.07 -50.50	-20.2397 -84.6829	2.82589 11.8235	-23.3851 -97.8436	7.21075 30.1697
7	[C—(C·)(C) <sub>3</sub> ]	C J	1.50 6.28	-35.10 -146.86	-50.1623 -209.879	4.34818 18.1928	-45.2765 -189.436	15.5862 65.2127
8	[C—(O·)(C)(H) <sub>2</sub> ]	C J	6.1 25.52	36.4 152.30	34.0935 142.647	1.33337 5.57882	8.84524 37.0085	-9.18754 -38.4406
9	[C—(O·)(C) <sub>2</sub> (H)]	C J	7.8 32.63	14.7 61.50	15.9068 66.5541	2.34514 9.81207	-9.65842 -40.4108	-0.88165 -3.68882

10	[C—(O·)(C) <sub>3</sub> ]	C	8.6	-7.5	2.92515	2.95943	-22.5140	4.93680
		J	35.98	-31.38	12.2388	12.3823	-94.1986	20.6556
11	[C—(S·)(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	32.4	39.0	22.3999	2.62896	-13.7331	2.60388
		J	135.56	163.18	93.7212	10.9996	-57.4593	10.8946
12	[C—(S·)(C) <sub>2</sub> (H)]	C	35.5	17.8	9.66582	3.25478	-27.7056	8.80454
		J	148.53	74.47	40.4418	13.6180	-115.920	36.8382
13	[C—(S·)(C) <sub>3</sub> ]	C	37.5	-5.3	-25.8437	5.17183	-60.1663	23.3396
		J	156.9	-22.17	-108.130	21.6389	251.736	97.6529
14	[·C—(H) <sub>2</sub> (C <sub>d</sub> )]	C	23.2	27.65	-25.7771	3.52046	-32.1059	11.6677
		J	97.07	115.69	-107.851	14.7296	-134.331	48.8177
15	[·C—(H)(C)(C <sub>d</sub> )]	C	25.5	7.02	-26.4802	3.25108	-31.1740	11.1074
		J	106.69	29.37	-110.793	13.6025	-130.432	46.4734
16	[·C—(C) <sub>2</sub> (C <sub>d</sub> )]	C	24.8	-15.0	4.26852	1.42912	-8.54900	0.87052
		J	103.76	-62.76	17.8595	5.97944	-35.7690	3.64226
17	[C <sub>d</sub> —(C·)(H)]	C	8.59	7.97	10.6504	1.15718	-4.15446	-0.03038
		J	35.94	33.35	44.5612	4.84164	-17.3823	-0.12711
18	[C <sub>d</sub> —(C·)(C)]	C	-10.34	-12.3	16.1242	1.10092	-9.81452	3.38431
		J	43.26	-51.46	67.4636	4.60625	-41.0639	14.1599
19	[·C—(C <sub>B</sub> )(H) <sub>2</sub> ]	C	23.0	26.85	0.21172	2.78887	-23.8078	8.31475
		J	96.23	112.34	0.88584	11.6692	-99.6210	34.7887
20	[·C—(C <sub>B</sub> )(C)(H)]	C	24.7	6.36	-25.7428	3.67996	-39.3457	14.9808
		J	103.34	26.61	-107.708	15.3970	-164.622	62.6797
21	[·C—(C <sub>B</sub> )(C) <sub>2</sub> ]	C	25.5	-15.46	8.61853	1.65135	-13.2960	3.02167
		J	106.69	-64.68	36.0599	6.90925	-55.6305	12.6399
22	[C <sub>B</sub> —(C·)]	C	5.51	-7.69	14.0054	0.31667	4.57659	-3.70294
		J	23.05	-32.17	58.5986	1.32495	19.1484	-15.4931
23	[C—(·CO)(H) <sub>3</sub> ]	C	-5.4	66.6	69.1062	1.90829	2.79309	-5.51547
		J	-22.59	278.65	289.140	7.98428	11.6863	-23.0767
24	[C—(·CO)(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	-0.3	45.8	68.6134	2.29656	-11.6016	2.50488
		J	-1.25	191.63	287.078	9.60881	-48.5428	10.4804
25	[C—(·CO)(C) <sub>2</sub> (H)]	C	2.6	23.7	70.0112	1.45900	2.68747	-5.78530
		J	10.88	99.16	292.927	6.10446	11.2445	-24.2057
26	[·N—(H)(C)]	C	55.3	30.23	46.8484	0.22250	0.63835	-0.57315
		J	231.37	126.48	196.012	0.93090	2.67086	-2.39806
27	[·N—(C) <sub>2</sub> ]	C	58.4	10.24	20.6802	0.73017	-6.37086	1.96025
		J	244.34	42.84	86.5259	3.05503	-26.6556	8.20117
28	[C—(·N)(C)(H) <sub>2</sub> ]	C	-6.6	9.8	-18.9138	3.01262	-23.2942	7.40836
		J	-27.61	41.00	-79.1353	12.6048	-97.4629	30.9967
29	[C—(·N)(C) <sub>2</sub> (H)]	C	-5.2	-11.7	-37.3690	3.82532	-38.2549	13.9859
		J	-21.75	-48.95	-156.352	16.0051	-160.058	58.5170
30	[C—(·N)(C) <sub>3</sub> ]	C	-3.2	34.1	-56.1025	4.75138	-53.4861	20.1061
		J	-13.39	142.67	-234.733	19.8798	-223.786	84.1239

No.	Group	<i>A</i>	$H_{f298}^0$ / kcal mol <sup>-1</sup> or kJ mol <sup>-1</sup>	$S_{298}^0$ / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$a \cdot 10$ / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$b \cdot 10^2$ / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	$c \cdot 10^5$ / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	$d \cdot 10^9$ / cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup> or J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>
31	[·C—(H) <sub>2</sub> (CN)]	C	58.2	58.5	13.8803	3.97990	-32.9166	11.5435
		J	243.51	244.76	58.0752	16.6519	-137.723	48.2980
32	[·C—(H)(C)(CN)]	C	56.8	40.0	-11.5678	4.48052	-38.9246	12.6912
		J	237.65	167.36	-48.3997	18.7465	-162.861	53.0999
33	[·C—(C) <sub>2</sub> (CN)]	C	56.1	19.6	28.3449	2.52852	-19.0188	5.41685
		J	234.72	82.01	118.595	10.5793	-79.5747	22.6641
34	[·N—(H)(C <sub>B</sub> )]	C	38.0	27.3	12.1571	1.47162	-12.5532	4.33363
		J	158.99	114.22	50.8653	6.15726	-52.5226	18.1319
35	[·N—(C)(C <sub>B</sub> )]	C	42.7	6.5	31.2852	0.10362	6.34074	-4.70402
		J	178.66	27.20	130.897	0.43355	26.5297	-19.6816
36	[C <sub>B</sub> —(N·)]	C	-0.5	-9.69	35.7047	3.69427	-44.8486	18.0540
		J	-2.09	-40.54	149.388	15.4568	-187.647	75.5379
37	[C—(CO <sub>2</sub> ·)(H) <sub>2</sub> ]	C	-47.5	71.4	29.18647	4.29621	-14.6333	-1.63682
		J	-198.74	298.74	122.116	17.9753	-61.2257	-6.84845
38	[C—(CO <sub>2</sub> ·)(H) <sub>2</sub> (C)]	C	-41.9	49.8	164.658	-2.63386	99.0545	-61.8602
		J	-175.31	208.36	688.929	-11.0201	414.444	-258.823
39	[C—(CO <sub>2</sub> ·)(H)(C) <sub>2</sub> ]	C	-39.0	-12.1	-24.5070	3.05694	-27.3758	9.37218
		J	-163.18	-50.63	-102.537	12.7902	-114.540	39.2132
40	[N <sub>A</sub> —(N <sub>A</sub> ·)(C)]	C	74.2	36.1	62.9777	0.65357	-5.34247	1.51590
		J	310.4	151.04	263.499	2.73454	-22.3529	6.34253



Table II  
Calculation of the  $\Delta H_f^\circ$  and  $S^\circ$  functions and the parameters of eq. (1) from group contributions for 2-methylpentane

Groups	$\Delta H_f^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$a \cdot 10^3$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$b \cdot 10^4$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	$c \cdot 10^9$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	$d \cdot 10^9$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>
[C-(C)(H) <sub>3</sub> ]	-42.1747	127.235	-0.537979	9.85248	-42.4216	5.73334
[C-(C)(H) <sub>2</sub> ]	-42.1747	127.235	-0.537979	9.85248	-42.4216	5.73334
[C-(C)(H)]	-42.1747	127.235	-0.537979	9.85248	-42.4216	5.73334
[C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub> ]	-20.6271	39.4133	-13.5905	9.73826	-58.3300	13.9296
[C-(C) <sub>3</sub> (H)]	-7.94960	-50.5009	-84.6831	11.8235	-97.8437	30.1697
Corrections	3.35					
1 gauche						
(-R ln 27)		-27.40				
$\Sigma$	-172.38	382.63	-113.478	60.8575	-341.768	75.2289
Experimental	-174.31	380.53	-127.429	63.0522	-378.610	92.0796

Table III

Application of the suggested method in the calculation of thermochemical quantities

Compound	Mode of calc. <sup>a</sup>	a · 10/ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b · 10 <sup>2</sup> / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c · 10 <sup>3</sup> / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	d · 10 <sup>4</sup> / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-4</sup>	C <sub>p</sub> <sup>0</sup> <sub>1000</sub> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	S <sub>1000</sub> J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	H <sub>1000</sub> <sup>0</sup> - H <sub>298</sub> <sup>0</sup> kJ mol <sup>-1</sup>
Ethane	A	—	—	—	—	122.7	332.2	64.56
	B	81.8553	16.1441	-40.0309	-6.96267	123.6	332.8	65.02
	C	-1.07596	19.7050	-84.8432	11.4667	123.6	333.7	65.00
Propane	A	—	—	—	—	175.0	417.4	92.76
	B	-53.3136	31.0202	-164.579	34.6591	174.9	417.4	92.76
	C	-14.6665	29.4432	-143.173	25.3963	175.2	417.8	92.96
2-Methylpentane	A	—	—	—	—	331.4	664.9	178.24
	B	-127.429	63.0522	-378.610	92.0796	331.2	665.3	178.27
	C	-113.478	60.8575	-341.768	75.2289	331.2	667.4	177.00
Propene	A	—	—	—	—	144.2	390.2	77.24
	B	50.8950	22.5607	-99.8733	13.2829	144.1	390.2	77.24
	C	49.6284	22.8833	-105.335	15.9298	144.3	390.8	77.47
2-Methylpropene	A	—	—	—	—	196.0	463.1	105.9
	B	62.8179	32.5746	-171.960	35.9177	196.0	463.2	105.9
	C	94.3618	31.2903	-153.992	27.8283	196.2	462.8	106.1
Acetylene	A	—	—	—	—	66.61	268.2	40.58
	B	158.169	12.8122	-127.799	50.5659	66.71	268.1	40.54
	C	156.742	12.9346	-129.802	51.4174	66.64	268.2	40.50
Ethanol	A	—	—	—	—	141.5	405.8	76.90
	B	56.8192	23.5309	-125.797	26.4868	141.7	405.9	76.94
	C	66.0400	22.4116	-107.483	17.7382	141.0	402.8	76.20
Ethyl ether	A	—	—	—	—	244.8	554.0	132.04
	B	223.362	33.4103	-105.856	-5.95328	244.6	554.0	132.05
	C	-134.425	49.4279	-325.799	91.0474	246.1	560.6	132.60
1,2-Dichloroethane	A	—	—	—	—	138.1	438.9	80.00
	B	262.666	21.6347	-145.250	40.7194	138.1	438.9	79.96
	C	63.9822	29.1303	-239.588	81.6534	139.8	440.1	79.73
Ethanethiol	A	—	—	—	—	148.0	427.4	81.50
	B	141.213	23.1175	-125.255	27.9512	148.0	427.6	81.51
	C	153.383	22.0836	-102.829	19.9027	153.2	429.6	82.93

a A: critical data [4]

B: equation (1) from critical C<sub>p</sub><sup>0</sup> of the compounds [1]

C: equation (1) from group additivities, present work

The calculated parameters (together with  $\Delta H_f^\circ$  and  $S^\circ$  data for convenience) are collected in Table I. An example of the application of the collected data to calculate the thermochemical data of 2-methylpentane is shown in Table II, while some arbitrarily chosen examples to illustrate the reliability of the procedure applied are shown in Table III. In most cases the agreement is excellent.

It should be kept in mind that in some cases corrections must be applied when the  $C_{p,T}^\circ$  values are estimated from groups [3]. In such cases the corrections also compiled in Table I must be applied to the calculation of the parameters.

Since the contributions collected in Table I were calculated from  $C_p^\circ$  group values for the temperature range 298–1000 K, it is suggested that the derived quantities should also be used preferentially in this range. Minor extrapolations to higher temperatures result in moderately increased errors in the calculated thermochemical data (see the examples shown in Table III ref. 1 for some compounds).

### Acknowledgements

The author gratefully acknowledges the kind permission of the John Wiley and Sons Co. to reproduce  $\Delta H_{298}^\circ$  and  $S_{298}^\circ$  values from ref. [3]. The author is also indebted to Miss. M. Markovics for technical assistance.

### References

- [1] Seres L., L. Zalotai, F. Márta: Acta Phys. et Chem. **23**, 433 (1977).
- [2] Zalotai L., L. Seres, P. Fejes: Computer Programs in Physical Chemistry (in Hungarian), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978.
- [3] Benson S. W.: Thermochemical Kinetics, John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [4] Stull, D. R., E. F. Westrum, G. C. Sinke: The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1969.

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН. ПАРАМЕТРЫ ПОЛИНОМА $C_{p,T}^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3$ НА ОСНОВАНИИ ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ

Л. Шереш

Рассчитаны групповые вклады к определению параметров полинома  $C_{p,T}^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3$ . Данный метод позволяет расширить применимость функции  $C_p^\circ$ , полученного из указанного полинома, для быстрого и точного расчёта температурной зависимости различных термодинамических величин.



# SPECTRAL STUDIES OF AZOMETHINES AND AZINES

By  
J. CSÁSZÁR

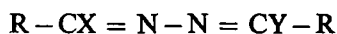
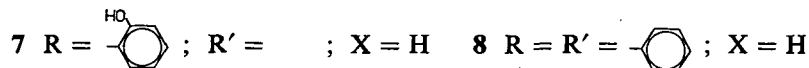
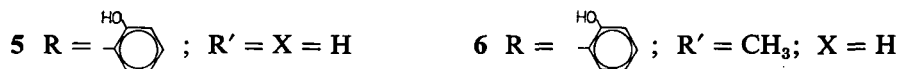
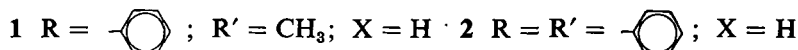
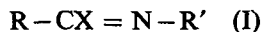
Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 29th January, 1981)

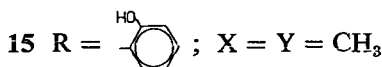
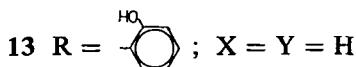
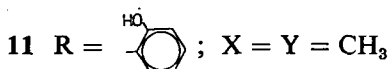
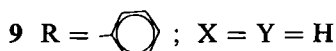
The u.v., i.r. and  $^1\text{H}$  NMR spectra of several Schiff bases and azines are reported. The benzaldehydes, ethylenediamine derivatives and azines are compared with respect to spectral behaviour.

A great number of studies have already been made of the u.v. [1—5],  $^1\text{H}$  NMR [5—8] and i.r. [6, 9—11] spectra of the salicylidene-aniline type Schiff bases, as well as their benzoid/quinoid tautomeric equilibrium [12—15] in polar solvents. However, the spectral behaviour of the aromatic azines has received relatively little attention. CURTIS and PFLUG [16] have described the preparation of several hydrazones and azines. HONEYBOURNE ET AL. [17] have investigated the structures of di-(*o*-amino-benzylidene)-hydrazine and di-(*o*-amino-1-methyl-benzylidene)-hydrazine and their complexes. ARCOVITO ET AL. [18] and BOSSA ET AL. [19] have determined the crystal structure and the u.v. spectrum of salicylaldehyde-azine.

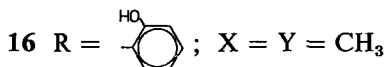
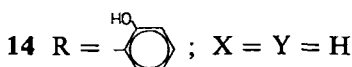
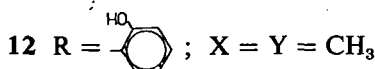
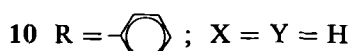
In this paper we report u.v.,  $^1\text{H}$  NMR and i.r. spectral studies of the Schiff bases of types I—III:



(II)



(III)



### Experimental

The Schiff bases of types I and II were prepared by mixing alcoholic or benzene solutions of the appropriate aldehydes and amines in molar ratios of 1:1 or 1:2. **5** was prepared by passing gaseous ammonia into an ethanolic solution of salicylaldehyde, which had been purified by distillation under reduced pressure. The azines (type III) were prepared by the following procedure. 0.01 mole of the appropriate aldehydes were dissolved in 15 ml absolute methanol. To the solutions was added 0.003–0.004 mole of hydrazine hydrate, followed by 3–4 ml of glacial acetic acid. The mixtures were maintained at ca. 40 °C for 20–25 minutes. Yellow crystals separated.

All the compounds under study were recrystallized several times from methanol. Table I contains the analytical data on compounds **9**–**16**.

Table I

Analytical data on the Schiff bases of types II and III

Compound	m.p. <sup>a)</sup>	C %		H %	
		calcd.	found	calcd.	found
<b>9</b>	51.6	81.33	81.27	6.83	6.77
<b>10</b>	92.2	80.74	80.68	5.81	5.80
<b>11</b>	99.6	81.78	81.66	7.63	7.66
<b>12</b>	121.8	81.32	81.30	6.82	6.77
<b>13</b>	125.6	71.63	71.48	6.01	6.00
<b>14</b>	216.8	69.99	69.87	5.03	5.00
<b>15</b>	197.0	72.95	72.90	6.80	6.71
<b>16</b>	198.2	71.62	71.60	6.01	5.96

<sup>a)</sup> uncorrected values

Solution electronic spectra were recorded on a SPECORD UV-VIS spectrometer; the solvents were purified according to the literature [20]. The  $^1\text{H}$  NMR spectra\* were measured in  $\text{CDCl}_3$  solution at  $25^\circ\text{C}$  on a JEOL 60 MHz instrument, using TMS as internal standard. The infrared spectra were taken in KBr pellets on a UNICAM SP-100 spectrometer.

### Results

The u.v. spectral data on methanolic solutions of **1**–**8** are listed in Table II.

Table II

*U.V. absorption data on the Schiff bases of type I in methanol*

Compound	nm (log $\epsilon$ )				
<b>1</b>	205 (4.32)		245 (4.10)	290 (2.90)	
<b>2</b>	218 (4.25)	236 (4.01)	263 (4.25)	310 (3.95)	
<b>3</b>	216 (4.18)		242 (4.11)	320 (3.26)	
<b>4</b>	224 (4.12)	241 (4.04)	263 (4.48)	317 (4.01)	
<b>5</b>			258 (3.80)	321 (3.34)	405 (3.00)
<b>6</b>		253 (4.10)	280 (3.36)	312 (3.66)	405 (3.04)
<b>7</b>	~224		269 (4.11)	340 (4.00)	435 (2.26)
<b>8</b>	~230		269 (4.00)	347 (4.08)	442 (3.28)

The spectra of the benzaldehyde derivatives **1**–**4** are very similar; there are two main bands of high intensity ( $\epsilon \sim 10,000$ ) around 200–230 and 240–260 nm. The lower energy bands are associated with a sharp inflexion at about 310–330 nm (**2**–**4**). In benzene, chloroform and acetonitrile the spectra remain almost unchanged. In concentrated sulphuric acid **2**–**4** give a new, very intense band around 340–360 nm. (To slow down and minimize hydrolysis, concentrated sulphuric acid was used as medium and the spectra were measured immediately after making the solution.)

The spectra of **5**–**8** are completely different. At 250–280 and 310–350 nm we found two bands of high intensity; the solvent effect is not important in this region. In polar, hydrogen-bonding solvents a new band appears above 400 nm; the intensity of this depends strongly on the dipole moment of the solvent. In sulphuric acid **7** and **8** yield bands at 368 and 392 nm, respectively.

The spectral data on **9**–**16**, measured in different solvents, are presented in Table III. It can be seen (see Figs. 1–8) that these spectra differ completely from those of the aldehyde components.

The spectrum of **9** (Fig. 1) was measured in methanol and is characterized by two intense bands at 205 and 249 nm, with a shoulder at 300 nm. This spectrum is similar to that of benzaldehyde. The spectrum of **10** (Fig. 2) differs markedly from the former; the main band appears at 300 nm, with shoulders at 285 and 312 nm. The spectral behaviour of **11** (Fig. 3) is similar to that of **9**. The characters of the spectra of **9**–**12** (see Fig. 4 also) remain unchanged in various solvents.

\* The author wishes to thank Dr. GY. Dombi for the NMR spectral measurements.

*Table III*  
*U.V. absorption data on compounds of type II and III in various solvents*

Compound no.	Sol-vent**	nm (log $\epsilon$ )			
9	a	~205	249 (4.44)	~300	
	b	214 (4.26)		296 (4.56)	
	c		247 (4.50)	~280	
10	a	206 (4.30)	~220	300* (4.56)	
	b	217 (4.30)		298 (4.22)	378 (4.48)
	c			300* (4.58)	
11	a		240 (4.34)	~280	
	b	~215		277 (4.45)	
	c		240 (4.31)	~280	
12	a	206 (4.39)	264 (4.38)	~290	
	b	~215			330 (4.55)
	c		266 (4.40)	~295	
13	a	213 (4.48)	257 (4.38)	319 (3.88)	408 (3.22)
	b	203 (4.30)	226 (4.24)	292 (4.56)	357 (3.91)
	c	216 (4.62)	257 (4.30)	318 (3.81)	~360
14	a	220 (4.34)	~240	293 (4.38)	358 (4.33)
	b	~220			338 (4.44)
	c	~220		296 (4.28)	~332
15	a	217 (4.59)	256 (4.19)	~275	322 (3.72)
	b	206 (4.34)	226 (4.37)	280 (4.49)	343 (3.89)
	c	217 (4.65)	253 (4.23)	~280	319 (3.75)
16	a	221 (4.37)	~245	294 (4.31)	360 (4.24)
	b	~220		312 (4.52)	391 (4.07)
	c	~220		293 (4.22)	357 (4.14)

\* composed of three bands

\*\* a: in methanol

b: in concentrated sulphuric acid

c: in basic methanol (0.02 M in NaOH)

*Table IV*  
<sup>1</sup>H NMR data on compounds 9—16 in CDCl<sub>3</sub>  
(in ppm)

Compound No.	$\delta$ CH <sub>3</sub>	$\delta$ CH <sub>2</sub>	$\delta$ CHN	$\delta$ OH
9		3.94	8.30	
10			8.68	
11	2.30	3.87		
12	2.30			
13		3.97	8.45	13.23
14			8.68	11.45
15	2.38	3.92		16.10
16	2.56			13.35

The spectral behaviour is more complicated in the cases of 13 and 14 (Figs. 5—6). It is significant that in methanol 13 displays a medium intensity band at 408 nm, which disappears in indifferent solvents. This band is absent from the spectrum of 14. An analogous difference is observed between 15 and 16 (Figs. 7—8).



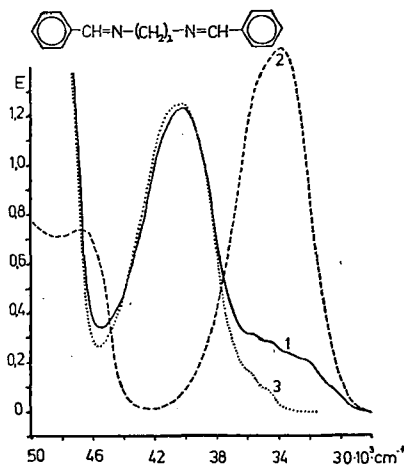


Fig. 1. Spectrum of **9** in 1: methanol,  $c=4.44 \cdot 10^{-4}$  M; 2: conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c=4 \cdot 10 \cdot 10^{-4}$  M; 3: NaOH/methanol,  $c=3.99 \cdot 10^{-4}$  M.  $d=0.1$  cm.

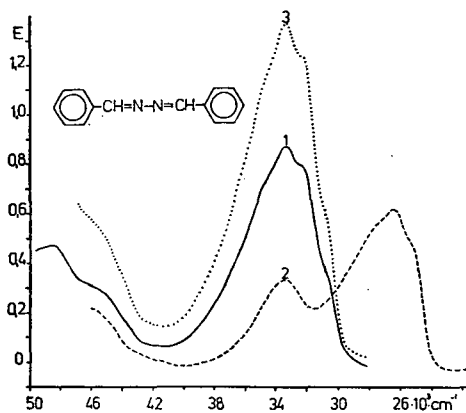


Fig. 2. Spectrum of **10** in 1: methanol,  $c=2.36 \cdot 10^{-4}$  M; 2: conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c=2.07 \cdot 10^{-4}$  M; 3: NaOH/methanol,  $c=3.63 \cdot 10^{-4}$  M.  $d=0.1$  cm.

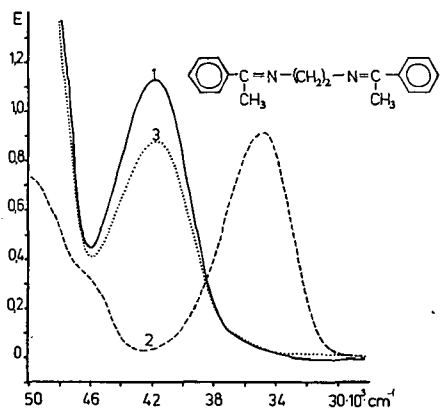


Fig. 3. Spectrum of **11** in 1: methanol,  $c=5.11 \cdot 10^{-4}$  M; 2: conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c=3.24 \cdot 10^{-4}$  M; 3: NaOH/methanol,  $c=4.36 \cdot 10^{-4}$  M.  $d=0.1$  cm.

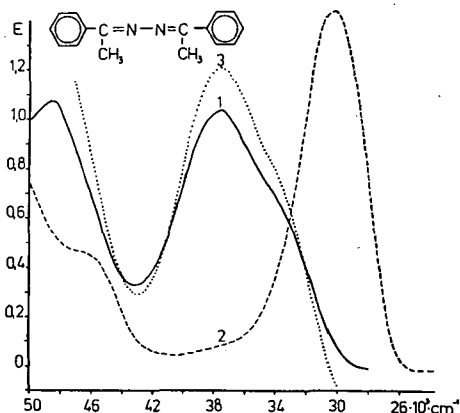


Fig. 4. Spectrum of **12** in 1: methanol,  $c=4.36 \cdot 10^{-4}$  M; 2: conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c=4.30 \cdot 10^{-4}$  M; 3: NaOH/methanol,  $c=4.88 \cdot 10^{-4}$  M.  $d=0.1$  cm.

In basic methanol the spectra of **9–12**, and **16** scarcely change. The 408 nm band of **13** disappears; the spectrum of **15** remains unchanged and the visible band can also be found. In concentrated sulphuric acid the spectra are completely different: the bands of **9–12** shift by 47, 78, 37 and 66 nm, respectively, to the red.

The data in Table IV show that the  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}=\text{N}$  signals are generally observed at 2.20–2.60, 3.80–4.20 and 8.40–9.20 ppm, respectively. The OH sig-

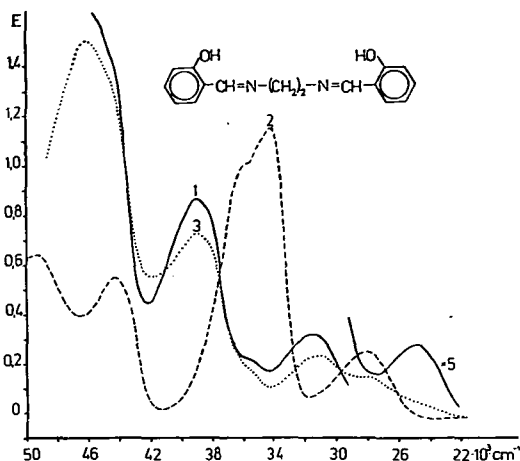


Fig. 5. Spectrum of 13 in 1: methanol,  $c=3.64 \cdot 10^{-4}$  M;  
2: conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c=3.19 \cdot 10^{-4}$  M;  
3: NaOH/methanol,  $c=3.64 \cdot 10^{-4}$  M.  $d=0.1$  cm.

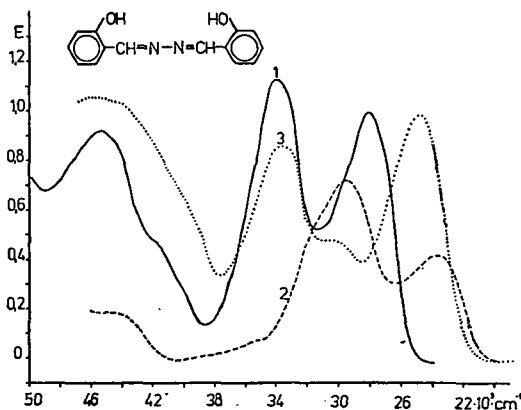


Fig. 6. Spectrum of 14 in 1: methanol,  $c=4.20 \cdot 10^{-4}$  M;  
2: conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c=2.62 \cdot 10^{-4}$  M;  
3: NaOH/methanol,  $c=4.50 \cdot 10^{-4}$  M.  $d=0.1$  cm.

nals appear above 11 ppm, with the neighbouring  $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}-$  group above 13 ppm.

The i.r. spectra of 9–16 are complicated, and the assignments of bands is very difficult. The main frequencies of these compounds are reported in Table V.

Table V  
The main frequencies of Schiff bases 9—16  
(in  $\text{cm}^{-1}$ )

Compound No.	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\beta\text{OH}$	$\nu\text{CC}$			$\gamma\text{CH}$	$\gamma\text{CC}$
9	1646s		1582m,	1450m,	1376m	754s	695s
10	1626s		1575s,	1494s,	1447s	754s	693s
11	1633s		1580m,	1494m,	1447m,	1373m	757s
12	1606s		1568m,	1494m,	1445m		762s
13	1631s	1280s	1602m,	1573s,	1480m		744s
14	1626s	1279s	1574m,	1488m,	1452m		751s
15	1615s	1297m	1580m,	1512m,	1448s		762s
16	1609s	1254s	1592s,	1567s,	1492m,	1441m	758s

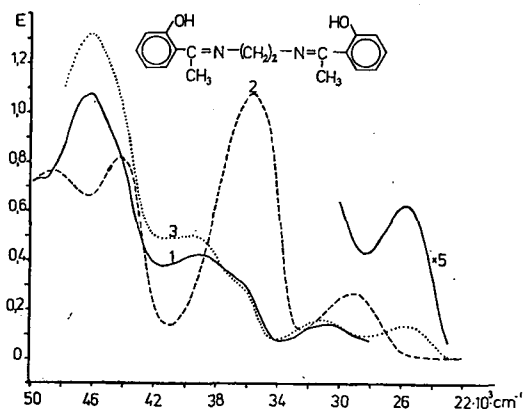


Fig. 7. Spectrum of 15 in 1: methanol,  $c=2.75 \cdot 10^{-4}$  M; 2: conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c=3.51 \cdot 10^{-4}$  M; 3: NaOH/methanol,  $c=2.94 \cdot 10^{-4}$  M;  $d=0.1$  cm.

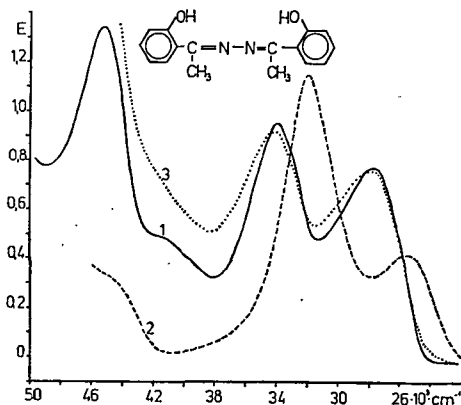
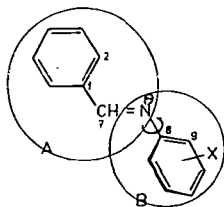


Fig. 8. Spectrum of 16 in 1: methanol,  $c=4.56 \cdot 10^{-4}$  M; 2: conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c=3.48 \cdot 10^{-4}$  M; 3: NaOH/methanol,  $c=5.55 \cdot 10^{-4}$  M.  $d=0.1$  cm.

### Discussion

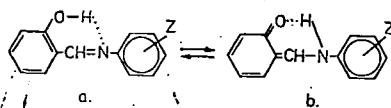
The u.v. spectrum of benzilideneaniline **2** differs markedly from those of the isoelectronic *trans*-stilbene and *trans*-azobenzene [21]. The difference is interpreted in terms of the rotation of the N-phenyl ring of **2** [21–23] out of the plane defined by the rest of the molecule. If the molecule were planar, the  $\pi$ -system would extend over both phenyl rings and the azomethine group, and the spectrum would be expected to be similar to that of stilbene. However, if the molecule is nonplanar, the  $\pi$ -electron delocalisation decreases and the spectrum should be more or less a superposition of the spectra of the two, weakly-interacting benzal and aniline parts of the molecules (Structure i) [e.g. 28]. If the nitrogen doublet is partially loca-



lized by protonation, the unshared pair of electrons on the nitrogen atoms can not conjugate with the terminal N-phenyl group and a considerable increase will be observed in the intensity of the  $\sim 340$  nm band.

On the basis of the spectrum of **2** in concentrated sulphuric acid (protonated form), a twist angle of  $\theta_N \approx 50^\circ$  can be calculated [24]. This value is very close to the  $\theta_N$  values published by MINKIN ET AL. [25], GILL and SARAIVA [26] and Japanese authors [27]. BÜRGI and DUNITZ [29] also assume that the benzylidene ring is twisted, but in the opposite sense and by a much smaller amount ( $\sim 10^\circ$ ). Our calculations suggest that the twist angles for **3** and **4** are  $\theta_N \approx 60^\circ$  and  $\theta_N \approx 48^\circ$ , respectively.

The spectra of salicylidene derivatives **5**–**8** are more complicated. Rotation of the N-phenyl ring of **7** and **8** can also be supposed; the calculated  $\theta_N$  values are  $83^\circ$  and  $68^\circ$ , respectively. The solvent-sensitive, medium intensity band above 400 nm for **5**–**8** can be interpreted by the formation of a benzoid/quinoid tautomeric equilibrium (Structure ii) [7, 14, 15], similarly to the photochromic and thermochromic behaviours [30].



It is interesting to compare the spectra of the benzylidene, salicylidene and azine derivatives.

**2** and **10** differ only by a  $-\text{CH}=\text{N}-$  group. The  $\pi^* \leftarrow n$  transition of the unconjugated azomethine group occurs [31] at 236 nm, with an extinction coefficient around 100. In spite of this fact, the spectra of **2** and **10** are completely different, the main band lying at 263 and 300 nm, respectively. If the two azomethine groups

are separated by an ethylene group (9), the band occurs at 249 nm, similarly as for the corresponding aldehydes.

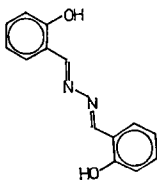
The substitution of one or both of the C=C bonds, e.g. in diphenylbutadiene, with a C=N bond shifts the absorption maxima to shorter wavelengths [32]. In the spectra of *trans-trans*-1,4-diphenylbutadiene and *trans*-stilbene the main bands around 320–350 and 280–320 nm show vibrational structure with three separate maxima. The band of **10** shows these vibrational components at 288, 300 and 312 nm. When the compounds contain OH groups, several studies have shown the clear presence of intramolecular hydrogen bonds, since the u.v. absorption is shifted towards shorter wavelengths [36, 37].

Essentially similar findings emerge from a comparison of the spectra of **3**, **11** and **12**; the latter yields a band without fine structure. In indifferent solvents or in basic medium the spectra remain almost unchanged. In sulphuric acid the bands shift to the red. Protonation of the *N* atoms of the azines gives rise to a greater change in the conjugated system of the molecule than for **9** and **12**, which contain separated azomethine groups. For **9** and **11**,  $\theta_N$  is 68° and 80°, respectively.

When the molecule contains OH group(s), completely different spectral characteristics are observed (13–16).

A well-known example of this type is salicylaldehydeazine **14**, the spectrum of which contains three well-defined bands, at 220, 293 and 358 nm. In basic medium a change can be observed only in the region of the third band, which shifts to 402 nm. In acidic solution the two long wavelength bands appear at 338 ( $\epsilon=27,500$ ) and 421 ( $\epsilon=16,200$ ) nm. A very important difference from **8** is that for **14** the 440 nm band is absent. This fact is in contradiction with the finding of ARCOVITO ET AL. [18] that in **14** a strong internal hydrogen bond binds the phenolic OH group to the nearest nitrogen atom in the azine chain, giving rise to a nearly planar six-membered chelate ring. It must be noted, however, that observation in connection with the crystalline state are not generally valid for the dissolved state, and vice versa (e.g. [36]).

Similarly as concluded by HONEYBOURNE ET AL. [17], we can assume that **14** has a coplanar structure (Structure iii) with an extensive resonance system; the



dipole moment of **14** is zero. This is supported by the fact that the "monomeric" compounds **5** or **6**, of which **14** can be considered a perturbed "dimer", have quite different spectra from the ones shown in Fig. 6. The shifts observed for the anionic or the protonated forms correspond to the general tendency. The analogous **13** gives a medium intensity band above 400 nm; this band disappears in indifferent solvents, in basic and in acidic media.

The *o*-oxyacetophenone derivatives **15** and **16** behave similarly to the former two compounds.

In view of the extensive vibrational coupling, there is considerable difficulty in making reliable empirical assignments regarding the i.r. spectra of Schiff bases. In this paper we report only the more significant vibrations (Table V).

For the salicylideneanilines PERCY and THORNTON [6] found three bands in the 1570—1630  $\text{cm}^{-1}$  region. Since only the central band is insensitive to  $^{15}\text{N}$ -substitution, the two outer bands are assigned to coupled  $\nu\text{C}=\text{N}$  vibrations. In the i.r. spectra of the compounds studied we have measured only one intense frequency between 1600 and 1650  $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to the  $\nu\text{C}=\text{N}$  vibration. It is important to note that the acetophenone derivatives give lower frequencies than the salicylaldehydes.

The proton magnetic resonance spectra show that 13—16 similarly to the simple salicylaldehydes exist in the phenolimine form at room temperature in  $\text{CDCl}_3$ . From Table IV it can be seen that the OH signals appear at high ppm values; these values are higher for the ethylenediamines 13 and 15 than for the azines 14 and 16. Comparison of the salicylaldehydes 13 and 14 with the acetophenones 15 and 16 reveals that the OH signals of the former are at lower ppm values, similarly as for the free aldehydes (10.90 and 12.07 ppm, respectively) [38].

#### References

- [1] Charette, J., G. Faltlhansl, Ph. Teyssie: *Spectrochim. Acta* **20**, 597 (1964).
- [2] Chatterjee, K. K., B. E. Douglas: *Spectrochim. Acta* **21**, 1625 (1965).
- [3] Houlden, S. A., I. G. Csizmadia: *Tetrahedron* **25**, 1137 (1969).
- [4] Brocklehurst, P.: *Tetrahedron* **18**, 299 (1962).
- [5] Császár, J., J. Balog and A. Makáry: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **24**, 474 (1978) and other literature therein.
- [6] Percy, G. C., D. A. Thornton: *Chimia* **25**, 194 (1971).
- [7] Dudek, G. O., E. P. Dudek: *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2407 (1966).
- [8] Dudek, G. O.: *J. Org. Chem.* **32**, 2016 (1967).
- [9] Percy, G. C., D. A. Thornton: *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 599 (1971).
- [10] Percy, G. C., D. A. Thornton: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3357 (1972).
- [11] Percy, G. C., D. A. Thornton: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2319 (1973).
- [12] Császár, J., J. Balog: *Acta Chim. (Budapest)* **86**, 101 (1975).
- [13] Nagy P.: *Magy. Kém. Folyóirat* **72**, 108 (1966).
- [14] Ledbetter, J. W.: *J. Phys. Chem.* **70**, 2245 (1966).
- [15] Dudek, G. O., E. P. Dudek: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4283 (1964).
- [16] Curtins, Th., L. Pflug: *J. prakt. Chem.* **152**, 535 (1891).
- [17] Honeybourne, C. L., P. W. W. Hunter, G. A. Webb: *J. Mol. Structure* **6**, 429 (1970).
- [18] Arcovito, G., M. Bonamico, A. Domenicano, A. Vaciago: *J. Chem. Soc. B*, (1969) 734.
- [19] Bossa, M., A. Sgamelotti, F. A. Gianturco: *J. Chem. Soc. B*, (1969) 742.
- [20] *Technique of Organic Chemistry*, VII. Organic Solvents, 2nd Ed., Intersci. Publ. Co. No. 4., 1955.
- [21] Haselbach, E., E. Heilbronner: *Helv. Chim. Acta*; **51**, 16 (1968).
- [22] Ebara, N.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 534 (1960), *ibid* **34**, 1151 (1961).
- [23] Bally, T. et al.: *Helv. Chim. Acta* **59**, 486 (1976).
- [24] Braude, E. A., F. Sondheimer: *J. Chem. Soc.* 3754 (1955).
- [25] Minkin, V. I. et al.: *Tetrahedron* **23**, 3651 (1967).
- [27] Gil, V. M. S., M. E. L. Saraiva: *Tetrahedron* **27**, 1315 (1971).
- [27] Akaba, R., K. Tokumaru, T. Kobayashi, Ch. Utsunomiya: *Bull. Chem. Soc. Japan* **53**, 2002 (1980).
- [28] Ashraf El-Bayoumi, M., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 586 (1971).
- [29] Bürgi, H. B., J. D. Dunitz: *Chem. Comm.* (1969) 472.
- [30] Cohen, M. D., G. M. J. Schmidt: *J. Phys. Chem.* **66**, 2442 (1962).
- [31] Bonnett, R., N. J. David, J. Hamlin, P. Smith: *Chem. Ind. (London)* **46**, 1836 (1963).
- [32] Barany, H. C., E. A. Braude, M. Pianka: *J. Chem. Soc.* (1949) 1898.
- [33] Pinckard, J. H., B. Willie, H. Zeichmeister: *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1938 (1948).

- [34] *Suzuki, H.*: Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 381 (1960).
- [35] *Flett, M. S. C.*: Spectrochim. Acta **10**, 21 (1957).
- [36] *Pauling, L.*: Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 359 (1928).
- [37] *Bernstein, J., A. T. Hagler*: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 673 (1978).
- [38] *Baker, W., J. B. Harborne, W. D. Ollis*: J. Chem. Soc. 3215 (1952).

## СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И АЗИНОВ

*Й. Часар*

Приведены УФ, ИК и  $^1\text{H}$ ЯМР спектры ряда Шиффовых оснований и азинов. Проведено сравнение спектральных свойств бензальдегидных, этилендиаминных производных и соответствующих азинов.





# CORRELATIONS BETWEEN THE RELATIVE CORROSION INHIBITION EFFECT AND THE ELECTRON DENSITIES ON FUNCTIONAL GROUPS OF SOME HETEROCYCLIC MERCAPTAN DERIVATIVES

By

Á. RAUSCHER, HIGAZ NADER ALI, J. HORVÁTH, M. I. BÁN, I. BÁLINT

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 25<sup>th</sup> April, 1981)

The inhibition effects of some heterocyclic mercapto derivatives on the corrosion behaviour of AISI 316 L stainless steel and pure iron in solutions containing chloride ion have been studied by means of a quasipotentiostatic polarization method. The determined corrosion parameters were compared with the electron densities on the sulfur atom of the functional group of the inhibitors, calculated by the CNDO/2 method. The electron density data and the measured corrosion parameters showed a correlation in tendency, proving the significance of the electron density on the donor atom in the inhibition process.

## Introduction

The inhibiting action exerted by organic compounds on the dissolution of metals is attributed to adsorption interactions between the inhibitor molecule and the metal surface. Metal-inhibitor interactions may vary in type, but it is generally accepted that effective inhibition is linked with chemisorption involving charge transfer [1]. Most of the organic inhibitors have at least one polar functional group, the electron donor atom of which is responsible for the chemisorption process. In such a case the strength of the chemisorption bond is determined by the electron density on the donor atom and the polarizability of the functional group.

The importance of the electron density on the donor atom in the chemisorption during inhibition by various effective organic compounds has been discussed by HACKERMAN [2], DONAHUE [3, 4], RIGGS [5] and other authors.

Our aim was to study the correlation between the inhibition efficiency of some heterocyclic mercapto compounds and the calculated electron density data relating to the donor atoms.

### Experimental

AISI 316 L stainless steel and high-purity iron\* (Johnson—Matthey Ltd.) were used for the electrochemical investigations. The electrodes were employed in the form of cylinders. The stainless steel specimens were abraded with silicon-carbide paper to a 600-grit finish, degreased with acetone, rinsed in distilled water, then pickled in 15%  $\text{HNO}_3$  and 5% HF solution at 353 K for 5 minutes, washed with a jet stream of tap water and rinsed in distilled water. The iron specimens were electropolished after mechanical polishing [6].

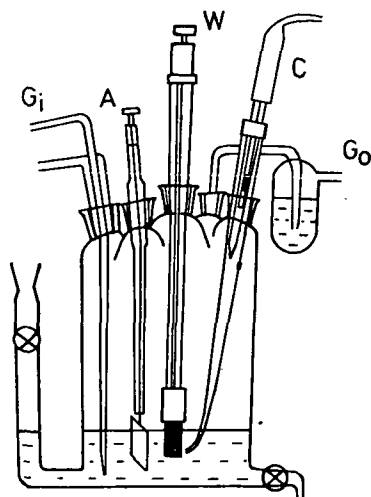


Fig. 1. Scheme of the electrochemical cell W Working electrode; C Saturated calomel electrode; A Auxiliary electrode;  $G_i$  Gas inlet;  $G_o$  Gas outlet

The inhibitors investigated were: 2-mercaptopyridine (2MP), 2-mercaptopyrimidine (2MPm), 2-mercaptobenzimidazole (2MBi), 2-mercaptobenzothiazole (2MBt), 2-mercaptobenzoxazole (2MBo) and 1-phenyl-5-mercaptotetrazole (1F5MT).

The inhibitor efficiency was determined at a constant concentration of  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  in a solution containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$  ion. The chosen inhibitor was dissolved in methanol in such a concentration that  $50 \text{ cm}^3$  of the prepared solution when diluted to  $1 \text{ dm}^3$  gave the desired concentration of  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . The uninhibited solution contained the same amount of methanol. The anodic behaviour of the AISI 316 L stainless steel was investigated at  $\text{pH}=1$  and that of the iron at  $\text{pH}=7$ .

Deaeration was accomplished by bubbling highly-purified nitrogen gas through the solution. Nitrogen was also passed over the solution during the measurements.

The experiments were conducted in an electrolytic cell, shown in Figure 1. The potential of the specimen was measured against a saturated calomel electrode. The electrode potentials here are referred to the normal hydrogen electrode.

A PRT-100-1x Tacussel potentiostat was used for the polarization experiments. The specimens were polarized from the stationary potentials in the noble direction until (after the breakdown of the passive film) the current density reached a value of  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , and then in the active direction. The scanning rate was  $0.3 \text{ V hr}^{-1}$  ( $25 \text{ mV/5 min}$ ).

\* The inclusions in ppm were stated by the manufacturers to be

Si	Mn	Cu	Mg	Al	Ag
5	3	2	2	1	1

## Results

### Electrochemical polarization data

The quasipotentiostatic polarization curves of AISI 316 L are shown in Figures 2 and 3. The most important electrochemical data derived from these Figures are listed in Table I.

From Figures 2 and 3 and from Table I it can be concluded that in highly acidic media (pH=1) all the investigated organic compounds inhibited both the active dissolution and the pitting corrosion of the stainless steel. In the inhibition of the active dissolution, 2MP proved to be the most effective. It significantly increased the anodic overvoltage and almost completely depressed the critical current density. Furthermore, in the presence of 2MP the corrosion potential was shifted in the

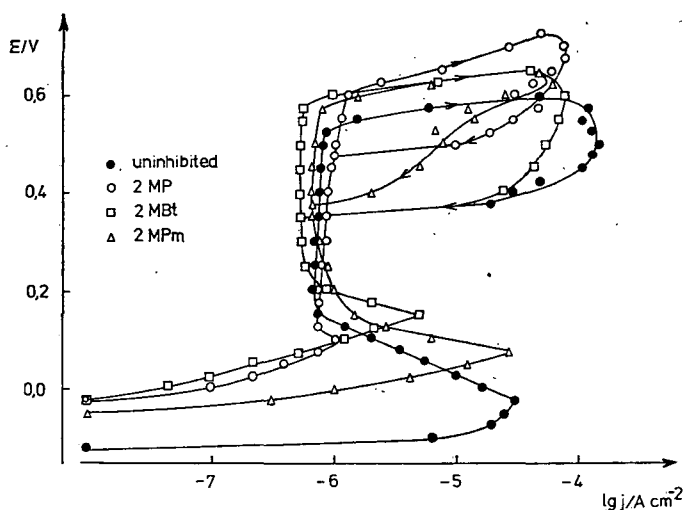


Fig. 2. Quasipotentiostatic anodic polarization curves of AISI 316 L stainless steel electrodes with 2MP, 2MBt and 2MPm; pH=1

Table I

Parameters characterizing the efficiency of inhibitors

Inhibitor	Corrosion potential $E_{\text{corr}}/\text{V}$	Passivation potential $E_p/\text{V}$	Critical current density $j_{\text{crit}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	Breakdown potential $E_b/\text{V}$	Repassivation potential $E_r/\text{V}$
—	-0.125	0.15	30	0.525	0.35
2MP	-0.025	0.125	1.2	0.60	0.475
2MPm	-0.05	0.20	26	0.575	0.375
2MBi	-0.05	0.15	3.5	0.55	0.35
2MBt	-0.025	0.225	5	0.575	0.35
2MBo	-0.025	0.15	5	0.575	0.375
1F5MT	-0.05	0.15	4	0.60	0.35

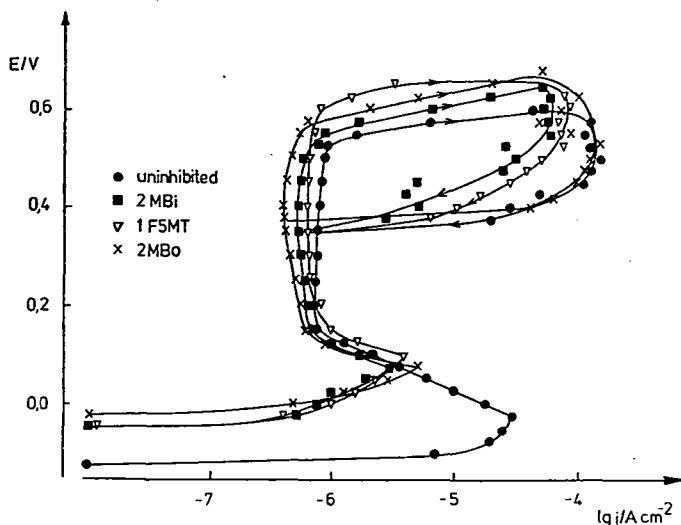


Fig. 3. Quasipotentiostatic anodic polarization curves of AISI 316 L stainless steel electrodes with 2MBi, 1F5MT and 2MBo; pH=1

noble direction. 2MBi, 2MBt, 2MBo and 1F5MT showed a similar inhibition effect on the active dissolution, though they were less effective than 2MP. On the other hand, 2MPm displayed practically no inhibiting property.

The susceptibility of the stainless steel to pitting corrosion was most significantly depressed by 2MP. It shifted both the breakdown and the repassivation potentials in the noble direction. The rate of pit propagation was also the slowest in the presence of 2MP, since the arbitrary pitting current density of  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  was reached at a potential more noble than the breakdown potential by 125 mV. The breakdown and repassivation potentials were likewise shifted in the positive direction by 2MPm and 2MBo, but these shifts were smaller than those resulting with 2MP. In the presence of the other organic inhibitors, 2MBi, 2MBt and 1F5MT, the breakdown potential was positively shifted in this sequence, while the repassivation potential was unchanged. With the exception of 2MP, the hysteresis ( $E_b - E_r$ ) was slightly increased, that is the breakdown potential was changed more significantly than the repassivation potential.

Anodic quasipotentiostatic polarization curves obtained for pure iron in uninhibited and inhibited neutral solutions (pH=7) are shown in Figure 4.

In the uninhibited solution passivation did not occur, whereas at a potential 150 mV above the corrosion potential the current density abruptly increased. 2MPm behaved similarly as in the case of the active dissolution of AISI 316 L. Rather than inhibiting, it accelerated the anodic dissolution of the iron. In the presence of the other compounds, different  $j_{\text{crit}}$  values were obtained. After the critical current was reached, the current density decreased in a very narrow potential region, and then at a higher electrode potential it increased again. 1F5MT and 2MP proved to be the most effective compounds for inhibition of the active anodic dissolution of iron: the lowest critical current densities were obtained at the least positive electrode potentials.

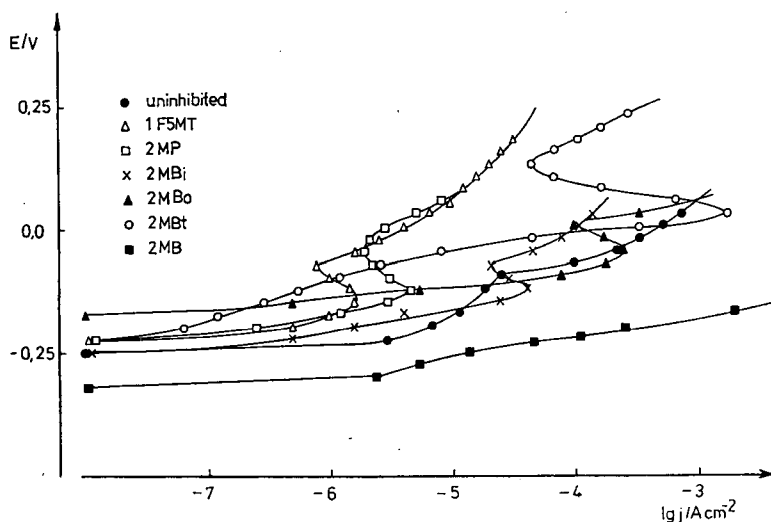


Fig. 4. Quasipotentiostatic anodic polarization curves of iron; pH=7

#### Electron density data

The electron densities on the sulfur atoms of the functional groups and on the ring hetero-atoms were calculated by the CNDO/2 method [7].

In the lack of exact geometrical data on the investigated heterocyclic mercaptans, data have been used that relate to similar molecules or to molecules with idealized structures constructed from known data on the corresponding molecular fragments and bonds [8].

The values of the net charges obtained from these calculations are presented in Table II.

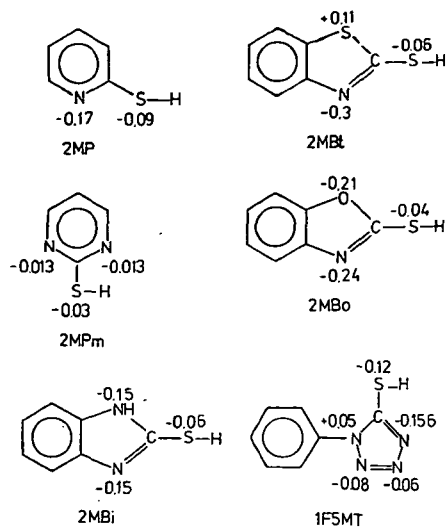
#### Discussion

In Figure 5 the critical current densities and the breakdown potentials of stainless steel, determined in the presence of the investigated inhibitors at pH=1, are plotted *vs.* the values of the electron densities on the sulfur atoms ( $\rho_s$ ). It can be seen that the critical current density decreases with the increase of  $\rho_s$ . However, the data on 1F5MT show a marked deviation from this correlation: the electron density on the sulfur atom is the largest in this compound, yet it does not exert the greatest influence on the critical current density.

There is no unambiguous correlation between the electron density data and the characteristic potentials of pitting ( $E_b$  and  $E_p$ ). On the other hand, in the cases of 2MP and 1F5MT the values of  $\rho_s$  are the highest, and correspondingly the most positive breakdown potentials are obtained.

The critical current densities determined for pure iron in the presence of the investigated compounds (which display marked inhibition effects) decrease with the

Table II  
Inhibitor structures and electron density data



increase of  $\varrho_s$ , as in the case of stainless steel (Fig. 6). However, the potentials — at which the current densities once again sharply increase — do not shift in the positive direction with the increase of  $\varrho_s$ . These potentials can not be considered typical breakdown potentials, since they have more negative values the smaller the critical current densities at the least positive electrode potentials. It has been supposed that the decrease in the critical current density is due to the formation of a metal-inhibitor complex on the surface, while the sharp current increase is due to an intensive metal

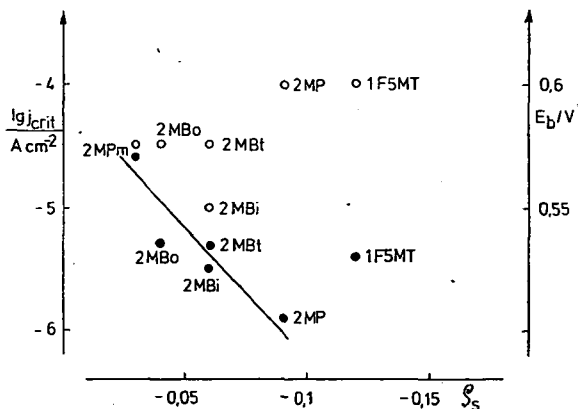


Fig. 5. Plot of the critical current densities (●) and the breakdown potentials (○) of stainless steel vs. electron densities on the sulfur atoms

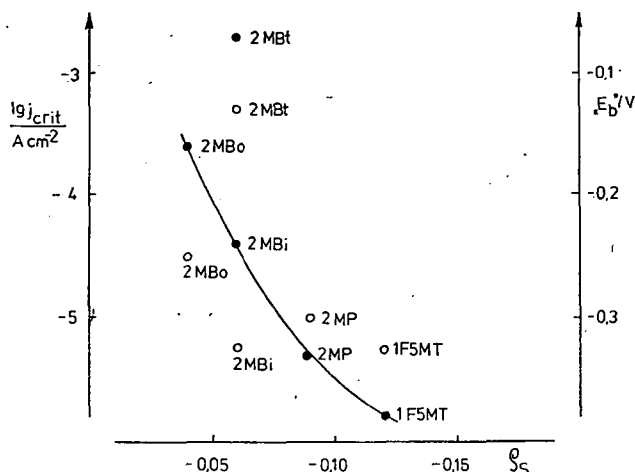


Fig. 6.  $j_{crit}$  (●) and  $E_b$  (○) vs.  $q_s$  diagram for iron

dissolution owing to the desorption of the inhibitor. This assumption is supported by the surface concentration variation with the electrode potential of 1F5MT determined by laser Raman spectroscopy in conjunction with an electrochemical polarization method [9].

### Conclusion

From the above discussion it is evident that completely unambiguous correlations have not been found between the experimental data characteristic of either the stainless steel or the iron and the electron densities of the investigated compounds. This fact can be attributed to several factors. First of all, it should be emphasized that the calculated  $q_s$  values are only of a qualitative nature, showing tendencies or trends in the inhibition sequences, since there are several structural parameters which can be taken into consideration only approximately.

Furthermore, there are other factors (such as molecular area of the inhibitor projected onto the surface, the orientation of the molecules at the metal/electrolyte interface, the solubility of the metal-inhibitor complex or the composition and pH of the solution, the electrochemical conditions of metal surface, etc.) which play dominant roles in the inhibiting action. Nevertheless, correlations in tendency between the measured corrosion parameters and the calculated electron density data prove that the electronic charge on the sulfur atom does play an important role in the chemisorption during inhibition process, even if it cannot explain all the observed effects.

### Acknowledgment

Thanks are due to Mr. Gy. Lendvay of the Central Research Institute for Chemistry for carrying out some preliminary calculations.

## References

- [1] Fontana, M. G., R. W. Staehle: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York—London (1970), Vol. 1., p. 148
- [2] Ayers, Jr. R. C., N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 507 (1963).
- [3] Donahue, F. M., K. Nobe: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965); **114**, 1012 (1967).
- [4] Donahue, F. M., A. Akiyama, K. Nobe: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1006 (1967).
- [5] Riggs, O. L., R. L. Every: *Corrosion*, **18**, 262t (1962).
- [6] Sewell, P. B., C. D. Stockbridge, M. Cohen: *Can. J. Chem.*, **37**, 1813 (1959).
- [7] Pople, J. A., D. L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).
- [8] *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society, Burlington House, London (1958).
- [9] Gál M., Rauscher Á., Higaz Nader Ali, Horváth J.: *Magy. Kém. Folyóirat* (1981), in press.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ ИНГИБИРУЮЩИМ  
ЭФФЕКТОМ КОРРОЗИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МЕРКАПТАНОВ

А. Раушер, Хигаз Надер Али, Й. Хорват, М. Бан и И. Балинт

Квазипотенциостатическим поляризационным методом изучен ингибирующий эффект некоторых производных гетероциклических меркаптанов на коррозию нержавеющей стали AISI 316L и чистого железа в растворах содержащих ионы хлора. Найденные параметры коррозии сравнены с электронной плотностью на атоме серы функциональных групп ингибиторов, рассчитанной методом CNDO/2.



# О ПЕРЕХОДНОМ СОСТОЯНИИ ПРОЦЕССА РАСЩЕПЛЕНИЯ ДИАЛКОКСИАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

А. И. НАЙМУШИН, В. Л. ЛЕБЕДЕВ, У. Б. ИМАШЕВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ,  
Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, Р. А. КАРАХАНОВ

Уфимский нефтяной институт, г. Уфа, СССР

(Поступило в редакцию 21. апреля 1981 г.)

Квантово-химическими расчетами показано, что при расщеплении диалкоксиалкильного радикала на молекулу сложного эфира и алкильный радикал переходное состояние достигается при растяжении разрываемой связи С—О до расстояния 1,95—2,05 Å. Расщепление является экзотермическим процессом. Показано, что в качестве индекса реакционной способности диалкоксиалкильного радикала могут использоваться как разность величин сродства к электрону и потенциала ионизации, так и разность полных энергий конечного и начального состояний.

Известно, что циклические ацетали претерпевают изомеризацию в сложные эфиры на платиновом катализаторе в паровой фазе в присутствии водорода [1—3]. При изучении механизма этой реакции показано, что происходит гидроизомеризация с участием адсорбированного водорода на катализаторе [4—6]. Однако формально процесс можно отнести к 1,3-перегруппировке [7]. В результате дальнейших исследований ацеталей — циклических с различной величиной цикла [8] и не циклических [9] — в жидкой фазе под действием доноров свободных радикалов определено, что общим для ацеталей также является образование сложных эфиров. Ключевой стадией процесса является расщепление диалкоксиалкильных радикалов. Настоящее исследование посвящено

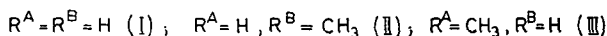
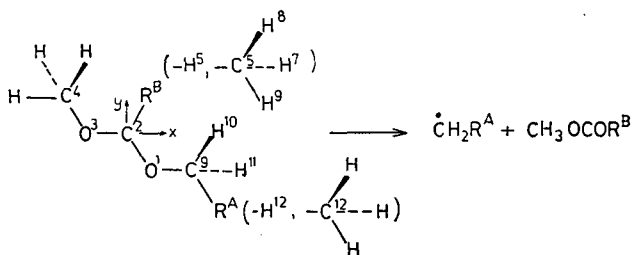


Рис. 1.

изучению упомянутому расщеплению радикалов I—III (рис. 1) в рамках полупирических методов квантовой химии МО ЛКАО ССП в приближении ЧПДП [10] и расширенного метода Хюккеля [11].

Геометрические параметры радикалов взяты аналогичными соответствующим молекулам [12], радикальный центр полагался плоским, за координату реакции принято расстояние  $r_{C-O}$  между атомами кислорода  $O^1$  и углерода  $C^9$  элиминируемой  $CH_2R^A$ -группы. Расчитанные РМХ энергии и строение высшей занятой молекулярной орбитали ВЗМО для радикалов I, II как функции расстояния  $r_{C-O}$  приведены в таблице I.

Таблица I  
Зависимость энергии и строения ВЗМО от расстояния  $r_{C-O}$  в радикалах  
 $HC(OCH_3)_2$  (I) и  $CH_3\dot{C}(OCH_3)_2$  (II)

$r_{C-O}(\text{Å})$	$E_{ВЗМО}(\text{эв})$		Строение ВЗМО	
	I	II	I	II
1,43	-10,27	-9,55	$-.27p_z^1 + .99p_z^2 - .27p_z^3$	$.27p_z^1 - .99p_z^2 + .27p_z^3 + .19p_z^5 + .21s^6 - .10(s^7 + s^8)$
1,83	-10,25	-9,55	$-.28p_z^1 + .99p_z^2 - .27p_z^3$	$.26p_z^1 - .99p_z^2 + .27p_z^3 + .19p_z^5 + .21s^6 - .10(s^7 + s^8)$
2,03	-10,25	-10,15	$-.28p_z^1 + .99p_z^2 - .27p_z^3$	$-.13s^1 - .35p_z^1 + .22s^9 - .97p_z^9$
2,13	-10,65	-10,63	$-.11s^1 + .30p_z^1 - .21s^9 + .97p_z^9$	$-.11s^1 - .30p_z^1 + .21s^9 - .97p_z^9$

Из данных табл. I следует, что в области расстояния  $r_{C-O}$  от 2,03 до 2,13 Å происходит перестройка ВЗМО, которая из МО пи-типа, локализованной в основном на атоме  $C^2$ , переформируется в МО сигма-типа, локализованную в основном на  $2p_x$ —АО атома углерода уходящей группы. Из зависимости энергии упомянутых пи- и сигма-МО от расстояния  $r_{C-O}$  (рис. 2) видно, что переходное состояние (ПС) элиминирования метильного радикала от системы I лежит в области расстояния  $r_{C-O} \sim 2,05$  Å, при этом энергии сигма и пи-орбиталей равны, что и являлось критерием локализации ПС.

Аналогично, в случае расщепления радикала II, ПС лежит в области расстояний  $r_{C-O}$  около 1,95 Å. Эти результаты говорят о том, что замещение атома водорода  $H^6$  в I группой  $CH_3$  практически не влияет на величины энергий НСМО, но несколько увеличивает энергию ВЗМО, так что ПС реакции достигается несколько раньше, что означает меньшую энергию активации, т. е. большую скорость процесса.

Полученные результаты связывающие реакционную способность частиц с одной из характеристик изолированного состояния, (приближение изолированной молекулы) имеют под собой основание в случае, если ПС реакции, согласно постулату Хэммонда [13] ближе по своей электронной структуре к исходным реагентам, чем к продуктам реакции, что характерно для экзотермических процессов. Тепловой эффект ( $\Delta H_p^{298}$ ) процесса образования сложного эфира при нормальных условиях определен нами с помощью термодинамических

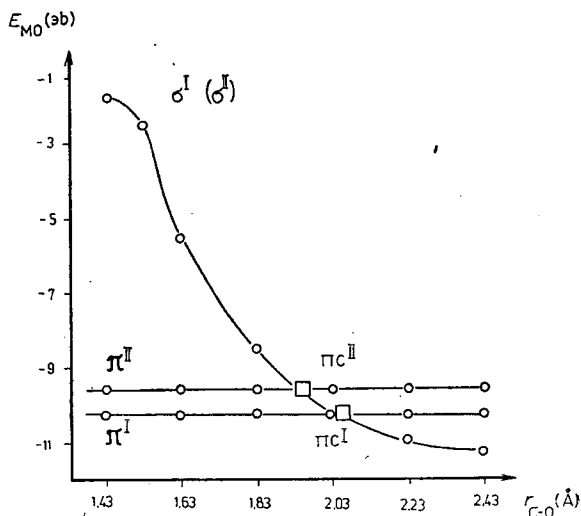


Рис. 2. Зависимость энергий граничных орбиталей от расстояния  $r_{C-O}$  для I и II (PMX)

Таблица II

Термодинамические параметры жидкофазного превращения диалкоксиалканов в сложные эфиры и алканы

1,1-диалкоксиалкан	$\Delta H^*$ ккал/моль	Сложные эфиры	$\Delta H$ ккал/моль	алкан	$\Delta H$ ккал/моль	$\Delta H$ реакции ккал/моль
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	-92,3	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HCOCH}_3 \end{array}$	-90,4	$\text{CH}_4$	-17,8	-15,9
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{и}-\text{C}_4\text{H}_9^* \quad \text{O}-\text{и}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	-133,2	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HCO}-\text{и}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	-124,0	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-32,1	-22,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	-97,4	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	-105,5	$\text{CH}_4$	-17,8	-25,9

\* Приведены данные для диизобутоксиметана, моделирующего электронную конфигурацию исследуемого метокси-пропоксиметана из которого генерируется III.

расчетов. Величины  $\Delta H_p$  рассчитывались из энтальпий образования исходных и конечных веществ, приведенных в работе [14]. Полученные результаты приведены в табл. II.

Из этих данных следует, что реакция экзотермична. Поскольку известно, что РМХ часто некорректно передает межатомные расстояния, результаты для перегруппировки I воспроизведены в рамках ЧПДП.

Полученная ЧПДП зависимость изменения спиновой плотности на атомах от расстояния  $r_{C-O}$  приведена на рис. 3. И здесь ПС лежит в области расстояний  $r_{C-O}$  около 1,9 Å, т. е. на довольно ранней стадии реакции (связь удлинилась

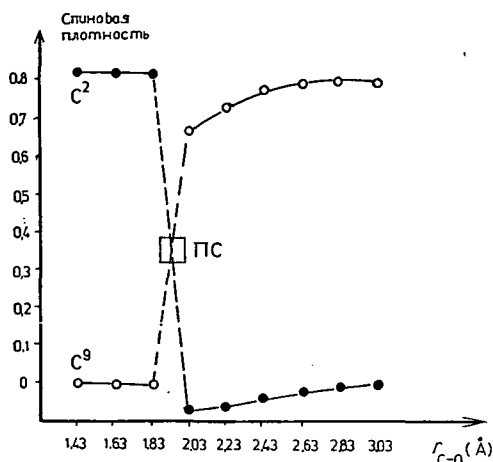


Рис. 3. Зависимость спиновой плотности на атоме  $C^2$  (●) и  $C^9$  (○) от расстояния  $r_{C-O}$  (ЧПДП)

на 30%), т. е. ПС находится «ближе» к реагентам, чем к продуктам.

Согласованность результатов по РМХ и ЧПДП делает достаточно обоснованным вывод о возможности использования в качестве индекса реакционной способности (ИРС) диалкоксиалкильных радикалов рассчитываемых величин энергий ВЗМО или экспериментальных значений потенциалов ионизации.

Эти выводы подтверждаются результатами, полученными для III, где энергии ВЗМО и НСМО составляют  $-10,31$  и  $-7,73$  эв соответственно. Поскольку меняются оба значения, то в качестве ИРС следует использовать разность энергий НСМО и ВЗМО, которая для III существенно меньше, чем для I и II ( $2,58$  по сравнению с  $8,51$  и  $7,67$ ), что

полностью согласуется с экспериментальными данными [15] о большей скорости перегруппировки III по сравнению с I и II.

Поскольку универсальные критерии для определения близости ПС к исходными или конечным состояниям отсутствуют, т. е. нет «правил отнесения» согласно которым 30%-ное удлинение следует считать малым, нами эти же процессы изучены с точки зрения подхода активированного комплекса, где в качестве ИРС используются характеристики продуктов реакции. Очевидно, что таким ИРС является разность полных энергий начального и конечного состояний систем  $\Delta E$ . Вычисленные РМХ эти величины составляют  $2,97$ ,  $4,36$  и  $4,45$  эв для I—III соответственно, что согласуется с результатами использованного выше подхода.

Полученные результаты могут быть интерпретированы как свидетельствующие о выполнении в случае исследуемых расщеплений диалкоксиалкильных радикалов «правила непересечения», т. е. о симбатном характере изменения энергии вдоль координаты реакции как в области реагенты-ПС, так и в области ПС-продукты, так что в качестве ИРС могут использоваться как расности энергии сродства к электрону и потенциалов ионизации (т. е.  $E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$ ), так и разности полных энергий конечного и начального состояний  $\Delta E$ . Работоспособность последнего ИРС показана в [16, 17].

## Литература

- [1] Аньо, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, Сер. хим. 1968, 2357.
- [2] Apjok, J., M. Bartók, K. Kovács: Acta Chim. (Budapest) 69, 445 (1971).
- [3] Apjok, J., M. Bartók: Acta Chim. (Budapest) 72, 281 (1972).
- [4] Bartók, M., J. Apjok: Acta Phys. et Chem. Szeged 21, 49 (1975).
- [5] Bartók, M., J. Apjok: Acta Phys. et Chem. Szeged 21, 69 (1975).
- [6] Барток, М., И. Аньо, А. Молнар, А. И. Грень: Вопросы стереохимии. 6, 31 (1977).
- [7] Bartók, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, 131 (1963).
- [8] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский, В. С. Мартемьянов, Р. А. Караханов, М. Барток: Acta Chim. (Budapest) 95, 267 (1977).
- [9] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский: Хим. гетероцикл. соед. 1977, 1011.
- [10] Pople, J. A., D. L. Beveridge, P. A. Dobosh: J. Amer. Chem. Soc. 90, 4201 (1968).
- [11] Hoffmann, R.: J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- [12] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chem. Soc. Spec. Publ. Vol. 11, 1958; 18, 1965.
- [13] Hammond, G. S.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
- [14] Сталл, Д.: Химическая термодинамика органических соединений, Москва, 1971, с. 807.
- [15] Roberts, B. P.: J. C. S., Perkin II 1975, 77.
- [16] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский, А. И. Наймушин, Э. Х. Кравец, Р. А. Караханов, Я. М. Паушкин: Докл. АН СССР 225, 381 (1975).
- [17] Наймушин, А. И., А. А. Лапшова, В. В. Зорин, С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов, Р. А. Караханов: Сообщения АН Грузинской ССР 94, 621 (1979).

## TRANSITION STATE OF DECOMPOSITION OF DIALKOXYALKYL RADICALS

A. I. Naimushin, V. L. Lebedev, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov

It is proved by quantum-chemical calculations that during the decomposition of dialkoxyalkyl radicals to ester and alkyl radical the transition state is reached when the breaking bond is lengthened to 1.95-2.05 Å. The decomposition is an exothermic process. Either the difference of the electron affinity and ionization potential or that of the total energies of the initial and end-states can be used as the reactivity index of a dialkoxyalkyl radical.



# SYNTHESIS AND STEREOCHEMISTRY OF 1-SUBSTITUTED-10-HYDROXYDECAHYDROISOQUINOLINES

By

A. I. ZOLTAI, G. DOMBI and J. A. SZABÓ

Department of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 12<sup>th</sup>, May 1981)

The simple synthesis of 1-substituted-10-hydroxydecahydroisoquinolines *via* Prins-like proton-catalyzed reactions of 2-(cyclohex-1-enyl)ethylamine with aliphatic, aromatic and hetero-aromatic aldehydes is described. All reactions yielded only one stereoisomeric (racemic) compound, as proved by proton magnetic resonance experiments.

After GREWE's publication of the first synthesis and anaesthetic action of *N*-methylmorphinan (I), one of the starting materials of morphine synthesis [1, 2], great efforts were made to produce rational synthones for morphinan derivatives (Fig. 1). The first syntheses of 1-substituted-10-hydroxydecahydroisoquinolines were published by GREWE [3] and HENECKA [4].

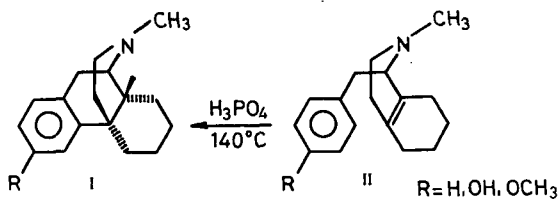


Fig. 1.

The simplest 10-hydroxydecahydroisoquinoline (IV) was made in high yield by the proton-catalyzed reaction of 2-(cyclohex-1-enyl)ethylamine (III) and formaldehyde (Fig. 2). The 1-benzyl and 1-*p*-methoxy-benzyl derivatives could be produced in low or moderate yields, depending upon the rate of self-condensation of the aldehyde.

GREWE and coworkers [3] investigated the transformation of 10-hydroxydecahydroisoquinoline to 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroisoquinoline. They found that the proton-catalyzed elimination of 10-hydroxydecahydroisoquinoline yielded three products; the

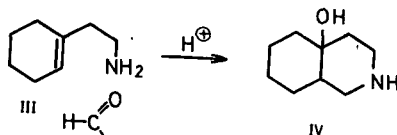


Fig. 2.

desired compound with double bond involved in the annelation could be produced only from the corresponding 10-chloro derivatives by elimination of the halogen with methanolic potassium hydroxide.

These observations led to the conclusion of the *cis*-annelation of the rings, and this was proved by the pmr data of GROB and WOHL [5, 6]. These authors syn-

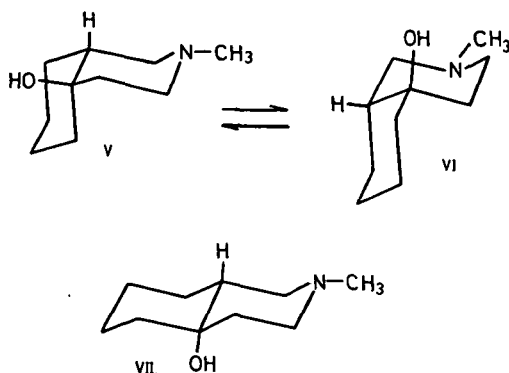


Fig. 3.

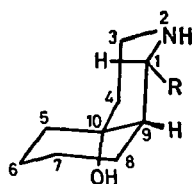
thesized Grewe's compound and isomerized it to the corresponding *trans*-derivative. They assigned the stereoisomers on the basis of the temperature-dependence of the pmr signals. Grewe's compound (V, VI) was found to be the *cis*-isomer because of its conformational equilibrium. The absence of thermal equilibrium of the isomerized product (VII) showed that the compound was the *trans*-isomer (see Fig. 3).

Since further 1-substituted-10-hydroxydecahydroisoquinolines have not been described in the literature, we have attempted to find

a rational synthesis of these compounds and to investigate the steric structure of the 1-substitution.

2-(Cyclohex-1-enyl)ethylamine was synthesized by modifying [8, 9] the method of SCHNIDER and HELLERBACH [7]. (Cyclohex-1-enyl)acetonitrile was reduced in ammoniacal ethanolic solution with Raney Ni catalyst. After equivalent hydrogen absorption, the reaction mixture contained not only the desired 2-(cyclohex-1-enyl)ethylamine, but also 15–20% 2-cyclohexylethylamine and 3–5% secondary amines. Cyclohexenylethylamine and cyclohexylethylamine could not be separated by distillation, and therefore the reaction was stopped at an optimum position (70% hydrogen absorption). In this mixture only the nitrile and the cyclohexenylethylamine were present [9] and the amine could be separated simply by acidic extraction.

The cyclization reaction was carried out on the amine hydrochloride dissolved in water or in 60% aqueous ethanol. The solution was adjusted to pH=2–6 by hydrochloric acid addition and the aldehyde was then added. The aliphatic aldehydes were reacted for 6–16 h at room temperature, whereas for the aromatic aldehydes the reaction mixture was boiled for 20–24 h. The 10-hydroxydecahydroisoquinolines were produced in 75–90% yields (Fig. 4).



- VIII R = methyl
- IX R = furyl
- X R = phenyl
- XI R = p - nitro - phenyl
- XII R = p - chloro - phenyl
- XIII R = p - methoxy - phenyl
- XIV R = p - ethoxy - phenyl
- XV R = p - methoxy - benzyl

Fig. 4.



1-(*p*-Methoxybenzyl)-10-hydroxydecahydroisoquinoline was prepared after HE-NECKA [4], this method being modified in that the *p*-methoxyphenylglycidic acid methyl ester in toluene solution was added to the solution of 2-(cyclohex-1-enyl)ethylamine hydrochloride. In this way, the yields were increased to 54%. The stereoisomerism of the prepared 1-substituted-10-hydroxydecahydroisoquinolines was investigated by pmr spectroscopy. These compounds are stereochemically more complicated systems than compound (IV). In this case therefore Grob's method for the evaluation of the ring annelation could not be applied, because the 1-substituents caused rigidity of the *cis*-2-azadecaline.

The ring annelation was determined by pmr *via* trichloroacetyl-isocyanate (TAI) shift values of selected protons of the compounds. TAI reacted slowly with the protons of hydroxy groups, but quickly with the amine-groups of the compounds, and therefore the values of  $J_{H_1, H_9}$  could be determined from the spectra of the corresponding urethane derivatives (Table I). These values lie in the range 10–11 Hz,

Table I  
Trichloroacetyl-isocyanate shifts of  $C_1$  protons

Compound	$\delta(H^1)$ (ppm)	$\delta(H^1) + \text{TAI}$ (ppm)	$\Delta\delta(H_1)$ (ppm)	$J_{1,9}$ (Hz)
IV	2.85	3.70	0.85	10
VIII	2.8	4.30	1.50	10.5
IX	4.05	5.30	1.25	11
X	3.75	5.35	1.60	10.5
XI	3.90	5.45	1.55	10
XII	3.80	5.25	1.55	10.5
XIII	3.65	5.25	1.60	10
XIV	3.70	5.30	1.60	10.5
XV	2.80	4.35	1.55	10

and therefore  $H_1$  and  $H_9$  are situated at a dihedral angle of about  $180^\circ$ ; hence, the arrangement of the carbon-hydrogen bonds is *trans*-diaxial. In the original (not shifted) spectra the  $H_9$  signals occur at frequencies where the signals of the bulk aliphatic hydrogens are present, and the accurate values of the shifts can therefore not be determined exactly.

The estimated approximate values of the shifts are 1.1–1.2 ppm. This large TAI shift value of the  $H_9$  signal means that the hydroxy group and  $H_9$  are in close proximity to each other *i.e.* they are in the *syn*-position and therefore the ring-annelation must be *cis*.

On this basis it was concluded that the 1-substituted-decahydroisoquinolines contain a *cis*-2-azadecalin skeleton in which the 10-hydroxy group is axial to the cyclohexane ring, and the 1-substituent is equatorial to the piperidine ring. The

sharpness of the signals of the ring protons may suggest the restricted conformational mobilities of the compounds investigated.

The suggested spatial arrangement of the compounds also indicated that the reaction is not of Mannich type, as specified previously by Grob [4], but is of Prins type, the original olefin reacting via *trans*-diaxial addition (Fig. 5). In this way one

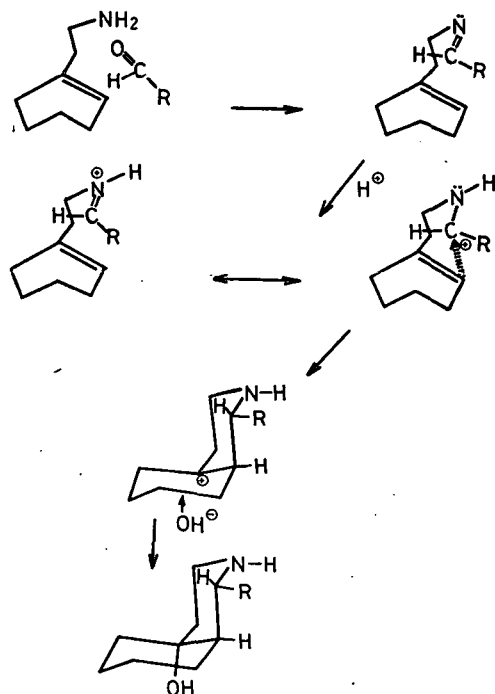


Fig. 5.

may rationalize the absence of the other *cis*-isomer (the hydroxy group equatorial to the cyclohexane ring, and the 1-substituent equatorial to the piperidine ring), for in this transitional state of *trans*-diaxial addition the other enantiotopic face of the azomethine should react; this produces overcrowding between the 1-substituent and the cyclohexenyl part of the molecule, and accordingly this transition state may be excluded.

### Experimental

Melting points were determined on a PHMK (Dresden) hot stage, and were not corrected. The pmr spectra (see the data in Table II) were measured in Merck Uvasol  $\text{CDCl}_3$  solution relative to TMS with a JEOL 60 HL spectrometer. The IR spectra were recorded in KBr pellets with a UNICAM SP 1000 spectrometer.

The TLC plates was made from Kieselgel G (REANAL, Budapest), or Silufol UV (Kavalier, Czechoslovakia)

precoated plates were used. The potentiometric titrations were performed with a Mettler potentiograph. The GLC separations were carried out on a Carlo Erba Fractovap chromatograph.

### 10-Hydroxydecahydroisoquinoline(IV)

125.2 g 2-(cyclohexen-1-yl)ethylamine was dissolved in 1000 ml 1 N HCl, and the solution was adjusted to pH=2 by further conc. HCl addition. With stirring for about 2 h, 74 ml 38% aqueous formaldehyde solution was added at 35–40 °C, and with continuous stirring the mixture was held at the same temperature for a further 6 h. The reaction mixture was then evaporated to dryness from a bath at 40 °C. The residue, crystallized from a methanol–acetone mixture, yielded 172 g 10-hydroxydecahydroisoquinoline hydrochloride, mp: 248–50 °C (decomp.).

Anal.:  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ ; M.W.: 191.702; calcd.  $\text{Cl}^-$  = 18.49; found  $\text{Cl}^-$  = 18.40%. 10 g 10-hydroxydecahydroisoquinoline hydrochloride was dissolved in 25 ml water,

Table II  
The pmr data on 1-substituted-10-hydroxydecahydroisoquinolines

Compound	$\delta(H_1)$	$\delta(H)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_9)$	$\delta(H_3)$	Other characteristic signals
IV	2.65; 3.1 (2H)	1.6	1.6	2.72	2.95; 3.05 (2H)	
IV	2.9 (1H)	1.6	1.6	—	2.95; 3.05 (2H)	1.1 (CH <sub>3</sub> )
IX	4.05 (1H)	1.7	1.7	—	2.90; 3.05 (2H)	6.25; 7.2; 7.3; (3H, furyl)
X	3.75 (1H)	1.6	1.6	—	2.95; 3.05 (2H)	7.21 (s, 5H, aromatic)
XI	3.90 (1H)	1.6	1.6	—	2.95; 3.05 (2H)	7.45; 8.15 (4H, aromatic)
XII	3.80 (1H)	1.55	1.55	—	2.95; 3.05 (2H)	7.3 (s, 4H, aromatic)
XIII	3.65 (1H)	1.65	1.65	—	2.90; 3.05 (2H)	3.75 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) 6.85; 7.35 (4H, arom.)
XIV	3.70 (1H)	1.7	1.7	—	2.90; 3.05 (2H)	1.42; 4.00 (5H—OCH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) 6.85; 7.30 (4H, aromatic)
XV	2.8 (1H)	1.6	1.6	—	2.90; 3.05 (2H)	2.48 (dd, 1H) 3.08 (dd, 1H)

and 50 ml of a benzene—1-butanol (7:3) mixture was added to the solution. With stirring, 4 ml 40% aqueous NaOH solution was added gradually to yield pH=12. The organic layer was then separated, and the aqueous part was extracted with 2×50 ml benzene—1-butanol (7:3) mixture. The extracts were combined dried over KOH pellets and evaporated to dryness *in vacuo*. The residue, crystallized from benzene, yielded 7.3 g (90%) 10-hydroxydecahydroisoquinoline. After four crystallizations and sublimations, the mp of the compound was 119—119.5°C (the literature [4] gave 117°C)

Anal.:  $C_9H_{17}NO$ ; M.W.: 155.241; (M.W. measured potentiometrically: 155)

Calcd: C=69.63	found: C=69.47
H=11.04	H=10.92
N= 9.02	N= 8.83

#### *1-Methyl-10-hydroxydecahydroisoquinoline (VIII)*

12.52 g (0.1 mole) 2-(cyclohex-1-enyl)ethylamine was dissolved in 100 ml 1 N HCl and the solution was adjusted to pH=2 with conc. HCl. With stirring for about 1 h at 35—40°C, 50 ml aqueous solution of 4.84 g (0.11 mole) acetaldehyde was added gradually and stirring was continued for a further 16 h. The reaction mixture was then evaporated to dryness on a 50°C bath. The residue, crystallized twice from methanol—acetone, yielded the hydrochloride salt of the isoquinoline: 15.6 g, mp: 262—264°C (decomp.).

Anal:  $C_{10}H_{19}NO$ ; M.W.: 205.729; calcd.  $Cl^-$ =17.23; found  $Cl^-$ =17.18%.

The corresponding amine base was prepared as described above. After crystallization from benzene, the mp was 174—175°C.

Anal:  $C_{10}H_{17}NO$ ; M.W.: 169.268; (M.W. measured potentiometrically: 170).

Calcd.: C=70.96	found: C=71.24
H=11.31	H=11.60
N= 8.28	N= 8.44

#### *1-(p-Methoxybenzyl)-10-hydroxydecahydroisoquinoline (XIV)*

The reaction described previously by HENECKA [4] and SOKHOLOWA [8] was modified to give higher yields.

125.2 g (1 mole) 2-(cyclohex-1-enyl)ethylamine and 192.2 g (1 mole) *p*-methoxyphenylglycidic acid methyl ester were dissolved in 300 ml toluene and emulsified in 3000 ml water with intensive stirring. The stirring was continued and the emulsion was acidified to pH=3.4—3.6 with conc. HCl. The acidic emulsion was boiled with continuous stirring for 48 h. The aqueous phase was then separated and the organic layer extracted three times with 100 ml 4 N HCl. The aqueous extracts were combined, mixed with small amounts of decolourizing carbon and filtered. 100 ml benzene was added to the solution, which was then made alkaline (pH=12) with 40% aqueous NaOH solution. The benzene layer was separated, and dried over sodium sulphate. On cooling 1-(*p*-methoxybenzyl)-10-hydroxydecahydroisoquinoline crystallized. The colourless crystals were filtered off, washed with a small amount of benzene and dried. Yield: 129.4 g, mp: 151°C. Distillation of the mother liquor

at reduced pressure yielded 23 g 2-(cyclohex-1-enyl)ethylamine (bp<sub>12</sub> 77 °C). Evaporation of the residue and crystallization from methanol yielded a further 13.8 g 1-(*p*-methoxybenzyl)-10-hydroxydecahydroisoquinoline (mp: 150—151 °C). The analytical sample crystallized from methanol had mp: 152 °C.

Anal.: C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>; M.W.: 275.39.

Calcd: C=74.14

H= 9.15

N= 5.09

found: C=74.24

H= 9.20

N= 4.92

GLC: 1 m OV 17 column; oven temp. 236 °C; 2.8 atm N<sub>2</sub>; retention time 5.25 s.

### General procedure for preparing 1-aryl-10-hydroxydecahydroisoquinolines

2.5 g (0.02 mole) 2-(cyclohex-1-enyl)ethylamine was dissolved in 20 ml 1 N HCl and 0.022 mole aromatic aldehyde in 30 ml ethanol was then added. With stirring, the solution was acidified to pH=2 with 1 N HCl. The reaction mixture was then boiled for 20 h, and the ethanol was distilled off *in vacuo*. The residue was crystallized twice from methanol—acetone, producing 1-aryl-10-hydroxydecahydroisoquinoline hydrochlorides. The analytical samples were crystallized first from 4 N HCl and then from methanol—acetone. All substances were dried for 8 h at 100 °C *in vacuo*, and analyzed for chloride ion. The analytical and physical data are listed in Table III.

The hydrochlorides were dissolved in hot water, and the solution was made pH=12 with aq. NaOH. After cooling to room temperature, the crystals were filtered off, dried and recrystallized from methanol or methanol—acetone to give the corresponding amine bases.

For the analyses, the substances were purified by several recrystallizations from the above-mentioned solvents.

Table III

Analytical and physical data on 1-aryl-10-hydroxydecahydroisoquinoline hydrochlorides

Compd.	Formula	M. W.	Anal. (%)		Mp (°C)	Yields (%)
			calcd.	found <sup>b)</sup>		
			Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>		
IX	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO · HCl	241.762	14.66	14.72	267—269 <sup>a)</sup>	89
X	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO · HCl	267.800	13.24	13.18	305—307 <sup>a)</sup>	87
XI	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · HCl	312.797	11.33	11.40	286—288 <sup>a)</sup>	82
XII	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClNO · HCl	302.245	11.73	11.68	304—305 <sup>a)</sup>	80
XIII	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> · HCl	297.826	11.90	11.94	282—284 <sup>a)</sup>	78
XIV	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> · HCl	311.856	11.37	11.42	288—289 <sup>a)</sup>	75

<sup>a)</sup> decomposition

<sup>b)</sup> measured potentiometrically

All these bases were dried in vacuo at 100 °C for 8 h and the molecular weights were determined by potentiometric titration in ethanolic solution. The analytical and physical data are given in Table IV. The substances proved pure on TLC (Silica gel G /Reanal/, chloroform—diethylamine 9:1).

Table IV  
Analytical and physical data on 1-aryl-10-hydroxydecahydroisoquinolines

Compd.	Formula	M.W.		Anal. (%)						Mp (°C)
		calcd.	found <sup>a)</sup>	calcd.			found			
				C	H	N	C	H	N	
IX	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO	205.301	204	76.06	9.33	6.82	76.32	9.07	6.63	192
X	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO	231.339	232	77.88	9.15	6.05	77.60	9.22	5.89	202
XI	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	276.336	277	65.20	7.30	10.14	65.34	7.15	9.96	227
XII	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> ClNO	265.784	266	67.79	7.59	5.27	67.57	7.43	5.40	220
XIII	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub>	261.365	262	73.53	8.87	5.36	73.27	8.75	5.22	192
XIV	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	275.392	275	74.14	9.15	5.09	74.29	9.02	5.20	196

<sup>a)</sup> measured potentiometrically

<sup>b)</sup> the materials sublimed before the melting point

### Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. I. Fodor (Alkaloida Chemical Factory, Tiszavasvári, Hungary) for gas-chromatographic and potentiometric measurements, to Mrs. Dr. G. Bartók-Bozóki and Mrs. Éva Gács-Gergely for combustion analyses, to Mr. J. Kiss for IR spectra, to Mrs. Ágnes Csiszár-Muszkovics and Mrs. Ilona Szalka-Sarkadi for technical assistance.

### References

- [1] Grewe, R.: Naturwiss. 33, 333 (1946).
- [2] Grewe, R.: Angew. Chem. 59, 194 (1974); C. A. 42, 4307c (1948).
- [3] Grewe, R., R. Hamann, G. Jacobsen, R. Nolte, K. Riecke: Ann. 581, 85 (1955).
- [4] Henecka, H.: Ann. 583, 110 (1953).
- [5] Wohl, R. A.: Helv. Chim. Acta 49, 2162 (1966).
- [6] Grob, C. A., R. A. Wohl: Helv. Chim. Acta 49, 2175 (1966).
- [7] Schnider, O., J. Hellerbach: Helv. Chim. Acta 33, 1437 (1950).
- [8] Sokholowa, N. V., O. J. Maghidson: Med. Prom. S.S.S.R. 16, (11) 12 (1962); C. A. 59, 2766f (1953).
- [9] Personal communication from J. Rohály

### СИНТЕЗ И СТЕРЕОХИМИЯ 1-ЗАМЕЩЁННЫХ-10-ГИДРОКСИДЕКАГИДРОИЗОКИНОЛИНОВ

А. И. Золтаи, Дь. Домби и Й. А. Сабо

Описан простой метод синтеза 1-замещённых-10-гидроксидекагидроизокинолинов через Принс-подобных протон катализированных реакций 2-(циклогексил-1-этил)этиламина с алифатическими, ароматическими и гетероатомными альдегидами. Во всех реакциях получается только одно стереоизомерное (рацемическое) соединение, что было доказано ПМР спектрами.

**LIQUID CRYSTALS, V\***  
**SYNTHESIS OF *N*-(ALKOXYCARBONYL-*n*-PENTYL)-3 $\beta$ -CHOLESTERYL**  
**URETHANES AND THEIR POLYMORPHIC**  
**AND MESOMORPHIC PROPERTIES**

By

P. M. AGÓCS, G. MOTIKA, J. A. SZABÓ and A. I. ZOLTAI

Department of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 5<sup>th</sup> June, 1981)

A homologous series of *N*-(alkoxycarbonyl-*n*-pentyl)-3 $\beta$ -cholesteryl urethanes has been prepared. The phase transitions have been measured with the aid of differential scanning calorimetry. The textures of the mesophases have been determined with a hot stage equipped polarizing microscope. The phase transition schemes have been described.

### *Introduction*

Liquid crystalline materials with new structures have been prepared, to obtain compounds with favourable mesomorphic properties [1]. An additional object of research is the examination of the connection between the chemical structure and the liquid crystalline properties [2, 3]. We earlier reported [4] the synthesis and mesomorphic properties of a homologous series of *N*-(alkoxycarbonyl-*n*-decyl)-3 $\beta$ -cholesteryl urethanes, in which ten carbon atoms exist between two different bonding systems (ester and carbamate).

In the compounds described (III/1—III/12) in this publication five carbon atoms exist between the NH group of the carbamate and the carbonyl group of the ester. Accordingly, the change in mesomorphic properties is due to the shortening of the distance between the carbamate and ester groups.

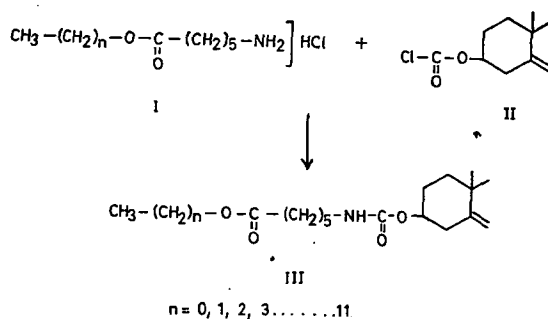
### *Materials*

The synthesis of the compounds was carried out by the reaction of cholesteryl chloroformate (II) and  $\epsilon$ -aminocaproic acid ester hydrochlorides with the aid of a tertiary amine (Fig. 1). The amino acid esters were synthesized from  $\epsilon$ -aminocaproic acid and the corresponding alcohols with proton catalysis. The conditions of the synthesis and purifications of the compounds correspond with those in the case of *N*-(alkoxycarbonyl-*n*-decyl)-3 $\beta$ -cholesteryl urethanes [4]. The physical constants and the analytical data of the compounds prepared are shown in Table I.

\*Part IV: P. M. Agócs, G. Motika and P. Zsedényi: Acta Chim. (Budapest), in press.

*Table I*  
*Physical data of N-(alkoxycarbonyl-n-pentyl)-3β-cholesteryl urethanes*

No.	Alkoxy group	Mol. formula	Mol. weight	Analysis (%)	
				Found	Calc.
III/1	Methoxy	C <sub>35</sub> H <sub>59</sub> O <sub>4</sub> N	557.87	C=75.70 H=10.91	C=75.35 H=10.66
III/2	Ethoxy	C <sub>36</sub> H <sub>61</sub> O <sub>4</sub> N	571.90	C=75.57 H=10.70	C=75.61 H=10.75
III/3	Propyloxy	C <sub>37</sub> H <sub>63</sub> O <sub>4</sub> N	585.92	C=75.63 H=10.76	C=75.85 H=10.84
III/4	Butyloxy	C <sub>38</sub> H <sub>65</sub> O <sub>4</sub> N	599.95	C=75.90 H=11.10	C=76.07 H=10.93
III/5	Pentyloxy	C <sub>39</sub> H <sub>67</sub> O <sub>4</sub> N	613.97	C=76.02 H=11.10	C=76.29 H=11.00
III/6	Hexyloxy	C <sub>40</sub> H <sub>69</sub> O <sub>4</sub> N	628.00	C=76.47 H=11.04	C=76.50 H=11.07
III/7	Heptyloxy	C <sub>41</sub> H <sub>71</sub> O <sub>4</sub> N	642.03	C=76.55 H=11.22	C=76.70 H=11.15
III/8	Octyloxy	C <sub>42</sub> H <sub>73</sub> O <sub>4</sub> N	656.05	C=76.78 H=11.26	C=76.90 H=11.22
III/9	Nonyloxy	C <sub>43</sub> H <sub>75</sub> O <sub>4</sub> N	670.08	C=77.21 H=11.16	C=77.08 H=11.28
III/10	Decyloxy	C <sub>44</sub> H <sub>77</sub> O <sub>4</sub> N	684.11	C=77.35 H=11.27	C=77.25 H=11.34
III/11	Undecyloxy	C <sub>45</sub> H <sub>79</sub> O <sub>4</sub> N	698.13	C=77.59 H=11.28	C=77.42 H=11.41
III/12	Dodecyloxy	C <sub>46</sub> H <sub>81</sub> O <sub>4</sub> N	712.16	C=77.36 H=11.58	C=77.58 H=11.46



*Fig. 1. Synthesis route*  
*of N-(alkoxycarbonyl-n-pentyl)-3β-cholesteryl urethanes*

### Results and discussion

The phase transition schemes are shown in Fig. 2. The heating direction is indicated by a continuous line, the cooling direction by a broken line and transitions after thermostating by a dotted line. For the designation of individual states we apply the following abbreviations:



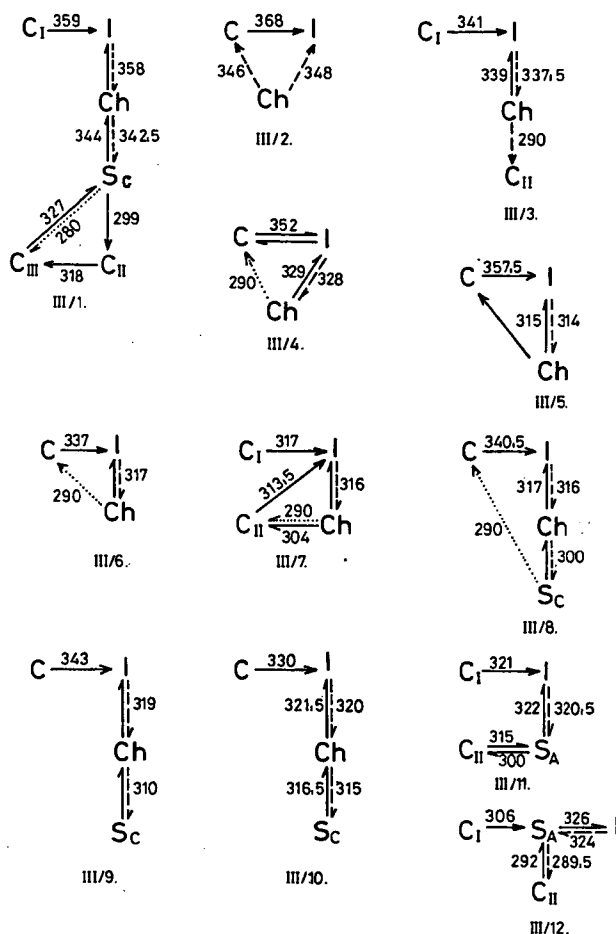


Fig. 2. Phase transition schemes of *N*-(alkoxycarbonyl-*n*-pentyl)-3 $\beta$ -cholesteryl urethanes

I = isotropic liquid  
 Ch = cholesteric mesophase  
 S<sub>A</sub>, S<sub>C</sub> = smectic A and C mesophases  
 C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub>, C<sub>III</sub> = crystalline modifications

Compound III/1 has S<sub>C</sub> and Ch states. The C<sub>I</sub> → I transition occurs only in the first heating cycle. The S<sub>C</sub> state was cooled to 260 K and did not crystallize, but on thermostating at 280 K for 8–10 hours the C<sub>III</sub> state was produced. During heating from 260 K, the S<sub>C</sub> → C<sub>II</sub> → C<sub>III</sub> transitions are observed in the form of two exothermic transitions, at 299 K and 318 K.

Compound III/2 shows a monotropic Ch mesophase, which is followed directly by the crystalline state.

Compound III/3 has a monotropic Ch mesophase and several crystalline polymorphic states. The  $C_{II} \rightarrow C_I$  transition does not take place on cooling to 260 K and thermostating at 290 K for several days. However, on heating, the material returns to the starting  $C_I$  state via an exothermic and then an endothermic transition.

Compounds III/4, III/5, III/6 and III/7 display a monotropic Ch mesophase. Compounds III/4 and III/5 return to the starting state during thermostating at 290 K for 8–10 hours. Depending on the period of thermostating at 290 K, compound III/5 exhibits 2–4 endothermic and one exothermic phase transitions.

Compounds III/8, III/9 and III/10 have Ch and  $S_C$  mesomorphic states. Materials III/9 and III/10 pass from the  $S_C$  state to an unidentified modification during thermostating at 290 K.

Compounds III/11 and III/12 form a group which differs significantly from the other materials, for these two compounds alone show an  $S_A$  state. With compound III/11 the  $S_A \rightarrow C_{II}$  transition does not occur on cooling, but it does take place at 290 K during 30 min., or heating, as an exothermic phase transition.

Fig. 3 shows a plot of the thermal stability and the phase transition temperatures of the prepared compounds against the number of carbon atoms in the alkoxy chain.

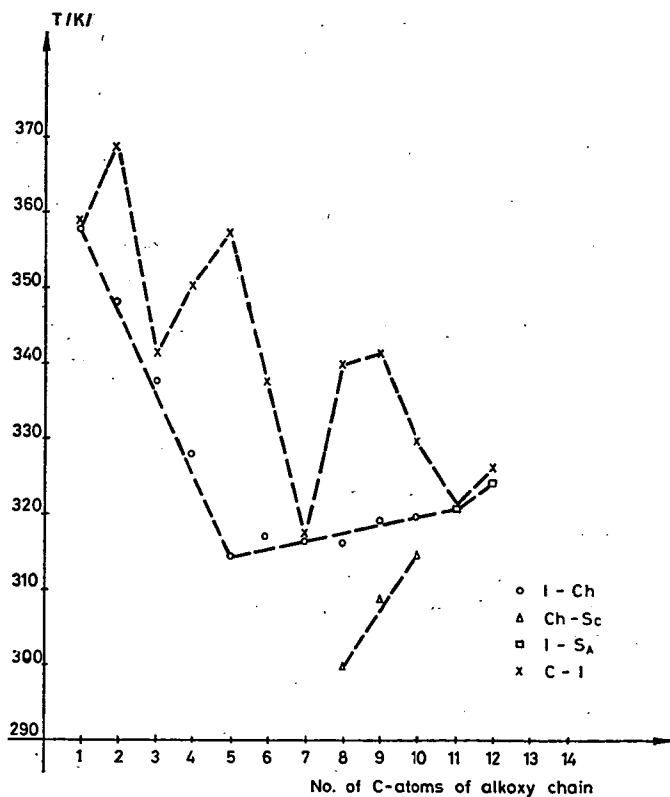


Fig. 3. Transition temperatures of *N*-(alkoxycarbonyl-*n*-pentyl)-3 $\beta$ -cholesteryl urethanes

To summarize, we may conclude that compounds III/1, III/8, III/9 and III/10 possess Ch and  $S_C$  mesophases, compounds III/2, III/3, III/4, III/5, III/6 and III/7 a Ch mesophase, and compounds III/11 and III/12 only an  $S_A$  mesophase. The  $I \rightarrow Ch$  transition temperature rapidly decreases from III/2 to III/5, and then moderately increases. The  $Ch \rightarrow S_C$  transition temperature gradually rises with the increase of the number of carbon atoms in the alkoxy chain. The  $S_A$  mesophase appears only for the last two members of the series.

### *Optical and calorimetric measurements*

For determination of the textures of the mesophases a PHMK (VEB Analytik, Dresden) apparatus and AMPLIVAL POL-U (Carl Zeiss, Jena) polarizing microscope (equipped with a hot stage) were applied.

The calorimetric measurements were made with a PERKIN—ELMER DSC-2 calorimeter, in highly-purified nitrogen atmosphere. The temperature axis was calibrated with the melting point of indium (99.99%) and the melting point of bidistilled water. The weights of the samples lay in the range 3–5 mg. The temperatures of the phase transitions could be reproduced with an accuracy of  $\pm 1$  K.

### *Acknowledgements*

The authors are grateful to the Hungarian Technical Development Committee and to the REANAL Chemical Factory for considerable technical assistance and the financial support of this research. Thanks are expressed to Mrs. Dr. Bartók-Bozóki and Mrs. É. Gács-Gergely for the combustion analyses, to Mr. A. Gajdacs for technical assistance, to Dr. Gy. Dombi for the PMR spectra, and to Mr. J. Kiss for the IR spectra and helpful discussions.

### **References**

- 1] Demus, D., H. Demus, H. Zschke: Flüssige Kristalle in Tabellen. VEB Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
- 2] Brown, G. H.: Advances in Liquid Crystals. Vol. II. Academic Press Inc., New York—San Francisco—London, 1976.
- 3] Kelker, H., R. Hatz: Handbook of liquid crystals. Verlag Chemie, Weinheim—Deerfield Beach, Florida—Basel, 1980.
- 4] Motika, G., P. M. Agócs, J. A. Szabó, A. I. Zoltai: Acta Phys. et Chem. Szeged, 26, 71 (1980).

### **ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, V. СИНТЕЗ N-(АЛКОКСИКАРБОНИЛ-Н-ПЕНТИЛ)-3 $\beta$ -ХОЛЕСТЕРИЛ УРЕТАНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ПОЛИМОРФНЫХ СВОЙСТВ**

**П. М. Агоц, Г. Мотика, Й. А. Сабо и А. И. Золтау**

Синтезирован гомологический ряд N-(алкоксикарбонил-н-пентил)-3 $\beta$ -холестерил уретанов. Определены фазовые переходы синтезированных веществ методом дифференциально-калориметрической калориметрии. Структура мезофаз определялась с помощью высокотемпературного поляризационного микроскопа. Предложены схемы протекания фазовых превращений.



## УСПЕХИ ХИМИИ 1,3-ОКСАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ

Ф. Н. ЛАТЫПОВА, В. В. ЗОРИН, С. С. ЗЛОТСКИЙ, Д. Л. РАХМАНКУЛОВ,  
Р. А. КАРАХАНОВ

Уфимский нефтяной институт, Уфа

М. БАРТОК и А. МОЛНАР

Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

*(Поступило в редакцию 21. апреля 1981 г.)*

В обзоре обобщены и проанализированы сведения о методах получения, строении и свойствах пяти- и шестичленных 1,3-оксазациклоалканов. Рассмотрены основные закономерности их образования из алканоламинов и карбонильных соединений; из олефинов, первичных аминов, формальдегида и из некоторых других соединений. Подробно изложены результаты изучения пространственного строения 1,3-оксазациклоалканов, главным образом методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Изложены основные превращения 1,3-оксазациклоалканов в жидкой фазе с гомо- и гетеролитическим разрывом цикла.

### *Введение*

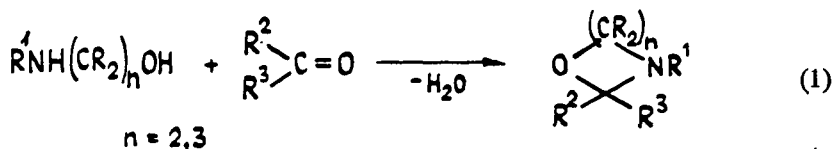
В последние годы интерес к химии азотистых аналогов циклических ацеталей — 1,3-оксазациклоалканов — значительно возрос. Это объясняется, в первую очередь, простотой синтеза этих соединений из алканоламинов и карбонильных соединений нефтехимического происхождения. Кроме того 1,3-оксазациклоалканы представляют значительный интерес в плане решения общих и частных проблем конформационного анализа, а также с позиций создания новых биологически активных веществ и химикатов для полимерных материалов. Обобщающие работы в этой области опубликованы более 20 лет тому назад [1—3] и уже не отражают современного состояния проблемы. В данной работе сделана попытка систематизации и обобщения накопленных сведений о методах получения, строении и свойствах 1,3-оксазациклоалканов.

### *Методы получения 1,3-оксазациклоалканов*

В 1901 г. Кнорр впервые провел конденсацию моноэтаноламина с альдегидами и кетонами и описал образующиеся продукты как оксазолидины [4]. Однако им не было проведено подробного доказательства структуры и не была учтена возможность образования оснований Шиффа.

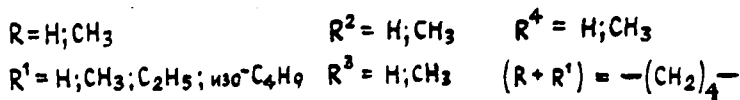
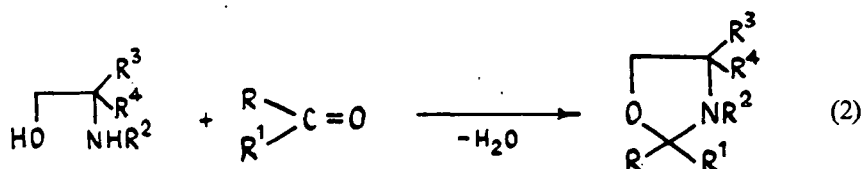
Аналогичным образом, конденсацией  $\gamma$ -аминоспирта, полученного из  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенного кетона, с альдегидами Кон синтезировал ряд замещенных етрагидро-1,3-оксазинов [5].

До настоящего времени циклизация замещенных аминоспиртов остается наиболее универсальным и надежным способом синтеза этих соединений. Этим методом получено подавляющее большинство пяти- [6—14, 25] и шестичленных [15—21] 1,3-оксазациклоалканов (1).

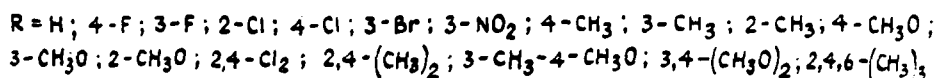
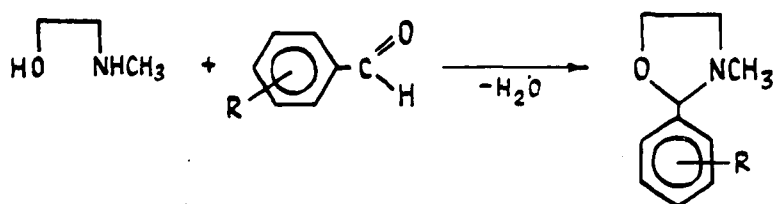


Иногда реакция легко протекает без растворителя, однако, в большинстве случаев, циклизация осуществляется с применением таких растворителей как бензол, толуол, эфир, спирт, диоксан, хлороформ. Катализаторы мало влияют на скорость конденсации, за исключением тех случаев, когда они добавляются как водоотнимающее средство — например  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при проведении реакции в эфире или спирте [16].

Азеотропной дистилляцией карбонильных соединений и  $\beta$ -аминоспиртов в бензоле синтезирована серия 2-замещенных оксазолидинов—2-R, R<sup>1</sup>-3-метилоксазолидинов и 2-R, R<sup>1</sup>-4,4-диметил- и 4-метилоксазолидинов (2) [25].



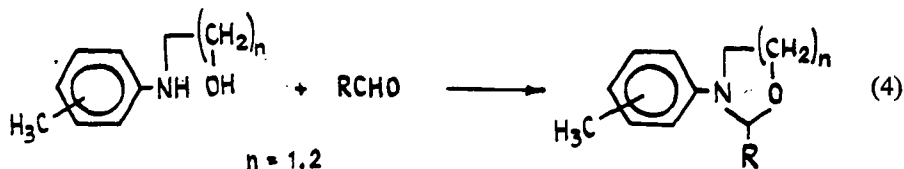
Кипячением N-метилэтанолamina с замещенными ароматическими альдегидами в бензоле получены 2-R-фенил-3-метилоксазолидины (3) [6].



(3)

Показано, что синтезированные соединения обладают хорошими радиозащитными свойствами.

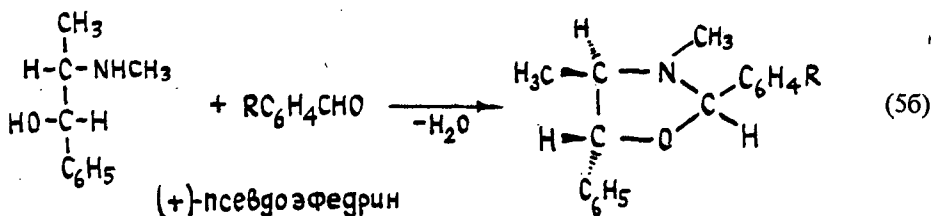
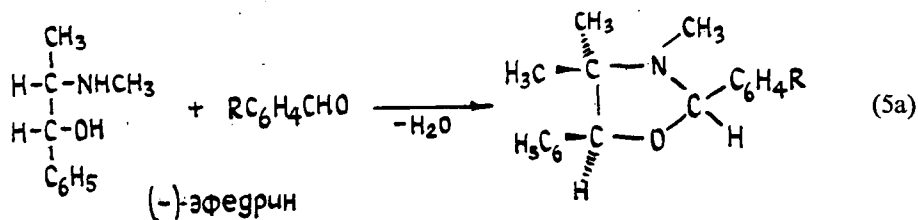
Действием  $RCHO$  ( $R = H, CH_3, C_6H_5, C_6H_5CH=CH$ ) на орто-, мета-, и пара-N-( $\beta$ -оксиэтил)-толуидины получены 3-арилоксазолидины, а на орто-, мета- и пара-N-( $\gamma$ -оксипропил)-толуидины и N-( $\gamma$ -оксипропил)-анилин—3-арилтетрагидро-1,3-оксазины (4) [7, 8].



Реакцию проводили в инертных растворителях (бензол, толуол) с азеотропной дистилляцией выделяющейся воды. Выходы достигают 85—93% в случае 3-арилоксазолидинов и 65—87% для 3-арилтетрагидро-1,3-оксазинов.

Конденсацией аминоспиртов с альдегидами синтезированы N-замещенные [53] и 2R-N-R<sup>1</sup>-оксазолидины [9] ( $R, R^1 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \text{изо-}C_4H_9, C_4H_9, C_6H_5$ ). Реакцию проводили в кипящем бензоле или в эфире при 0°.

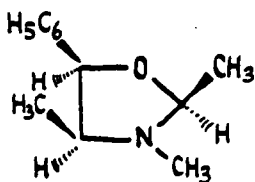
Проведены асимметричные синтезы оксазолидинов конденсацией эфедрина и псевдоэфедрина с альдегидами [10—13] и установлено их строение физико-химическими методами. Солиман с сотрудниками [11] синтезировали ряд 2-арилзамещенных оксазолидинов конденсацией (–)-эфедрина и (+)-псевдоэфедрина с соответствующими альдегидами по схемам (5a) и (5б).



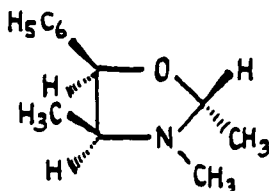
$R = H; n\text{-CH}_3; n\text{-OC}_2\text{H}_5; n\text{-NO}_2; m\text{-Cl}; m\text{-I}; m\text{-NO}_2; o\text{-OH}; m\text{-OH}; o\text{-Cl}; o\text{-Br}$  и *gr*.

Конденсация ароматических альдегидов с (–)-эфедрином или с (+)-псевдоэфедрином протекает стереоспецифично с образованием только одного диастереомера, имеющего конфигурацию 2R:4S:5R [13].

Конденсация (–)-эфедрина [12] с ацетальдегидом дает два диастереомерных 2,3,4-триметил-5-фенилоксазолидина, структура и конфигурация которых подтверждены химическими методами.



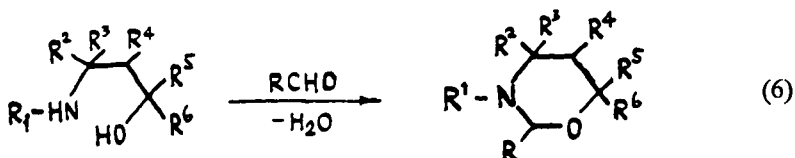
цис,  $5R:4S:2S$



транс,  $5R:4S:2R$

Замещенные тетрагидро-1,3-оксазины долгое время оставались трудно-доступными соединениями из-за отсутствия удобных способов синтеза  $\gamma$ -аминоспиртов. Однако разработанные Унковским с сотрудниками [14–18] новые способы синтеза  $\gamma$ -аминоспиртов позволили получить большое число полизамещенных тетрагидро-1,3-оксазинов [19, 20, 61].

Циклизацией замещенных 3-амино- и 3-метиламинопропанолов-1 с формальдегидом и бензальдегидом [19] получены моно-, ди- и полизамещенные тетрагидро-1,3-оксазины (6).

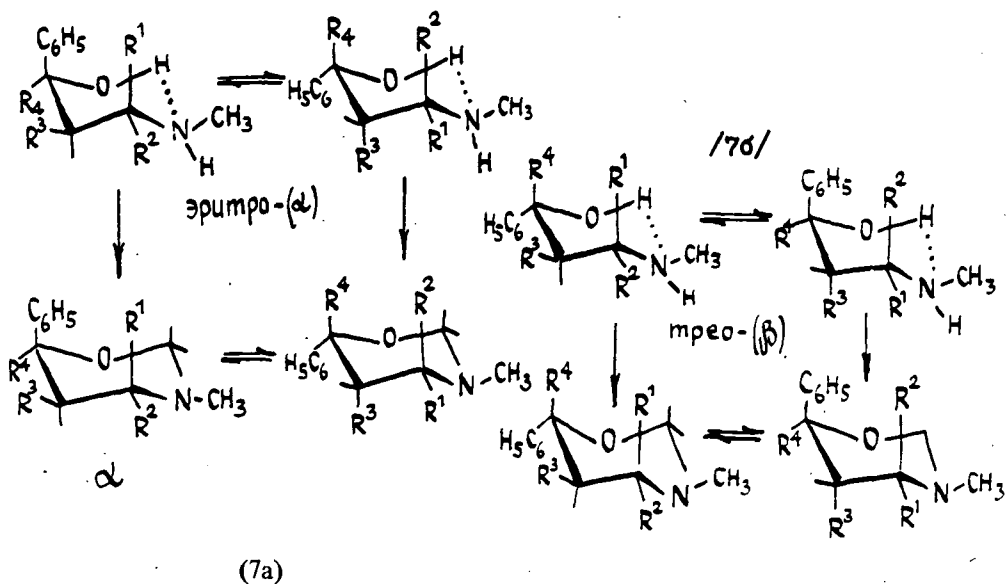


При  $R^5=R^6=H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  конденсация аминспиртов протекает легко и быстро при комнатной температуре без растворителя, тогда как при  $R^5=R^6=C_6H_5$  реакцию проводят в спиртовой среде в присутствии  $K_2CO_3$ . Реакция с бензальдегидом проходит в кипящем бензоле или толуоле при непрерывном удалении воды. С помощью ПМР спектров установлены конфигурации и преимущественные конформации синтезированных тетрагидро-1,3-оксазинов.

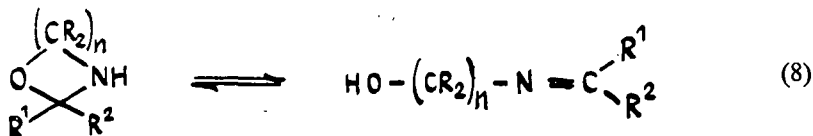
В работе [20] описывается синтез 6-алкил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазинов, в том числе, содержащих метильные заместители в положениях 2,4,5 оксазинового цикла. Синтез этих соединений был осуществлен циклизацией 1-алкил-1-фенил-3-метиламино-1-пропанолов с муравьиным и уксусным альдегидами. Синтез 2-метил-замещенных 3-метил-6-алкил-6-фенил-тетрагидро-1,3-оксазинов осуществляли с выходами 25–36% при кипячении раствора солянокислых солей аминспиртов с избытком паральдегида в безводном толуоле (табл. I).

Конденсация с формальдегидом стереоизомеров аминспиртов, содержащих хиральные центры в положениях 1 и 2 или 1 и 3, приводит к получению индивидуальных геометрических изомеров оксазинов, отличающихся пространственной ориентацией заместителей при асимметрических атомах углерода (7a), (76).

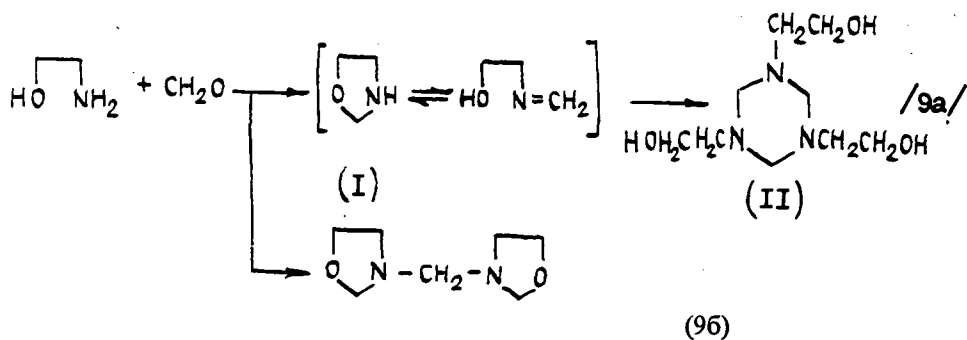




Конденсация аминоспиртов с первичной аминогруппой осложняется образованием оснований Шиффа и существованием таутомерного равновесия (8).

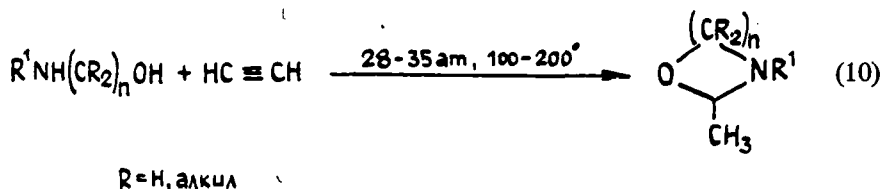


Это равновесие во многих случаях сдвинуто в сторону циклического продукта, иногда получается смесь продуктов, а в некоторых случаях, особенно при конденсации этаноламина, в сторону оснований Шиффа. В связи с этим простейшие члены как оксазинового, так и оксазолидинового рядов являются весьма неустойчивыми соединениями и легко полимеризуются. Так, конденсация моноэтаноламина с формальдегидом почти всегда приводит к тримеру N,N,N-трис(β-оксиэтил)гексагидро-S-триазину (9a) [21, 22] или N,N-бисоксазолидину (9б).



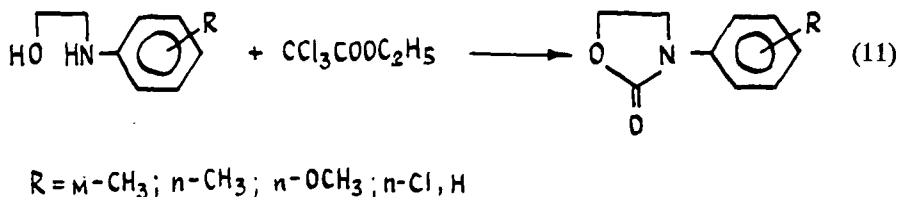
Выход последнего увеличивается с увеличением содержания  $\text{CH}_2\text{O}$  в реакционной смеси и достигает количественного при соотношении моноэтаноламин:формальдегид = 1:1,5. Однако Лаурент показал [21], что при быстрой конденсации этаноламина с формальдегидом образуется незамещенный оксазолидин (I), который медленно полимеризуется в (II) при  $-20^\circ$  и, в отсутствие влаги, может храниться несколько недель. Тетрагидро-1,3-оксазин является более устойчивым соединением по сравнению с оксазолидином, однако он также полимеризуется при хранении. Особенно легко таутомерное равновесие сдвигается в сторону основания Шиффа при циклизации незамещенных аминоксиров с ароматическими альдегидами [23]. В ряде работ для доказательства структуры синтезированных соединений использовали ИК-спектроскопию. Основания Шиффа показывают типичную полосу поглощения связи  $\text{C}=\text{N}$  при  $1650\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  в их инфракрасных спектрах [24, 25]. Для тетрагидро-1,3-оксазинов и оксазолидинов характерны полосы поглощения при  $1150\text{--}1050$ ,  $955\text{--}925$ ,  $855\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ацетальной связи [24, 25].

Ватанабе и Конлон [26] показали, что как  $\beta$ -аминоспирты, так и  $\gamma$ -аминоспирты превращаются под действием ацетилена в 2-метилзамещенные оксазолидины и тетрагидро-1,3-оксазины (10). Арилзамещенные аминосспирты не

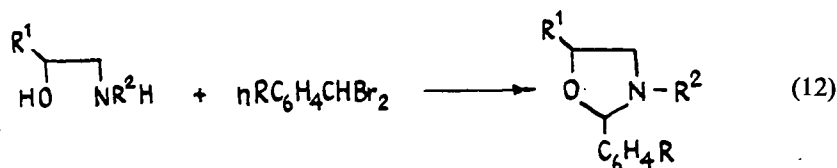


вступают в эту реакцию. Выходы циклических продуктов составляют 30—70% [26].

Циклизацией  $\text{N}$ - $\beta$ -оксиэтилариламинов с хлорангидридом уксусной кислоты синтезированы 3- $\text{R}$ -оксазолидоны-2 (11) [27].

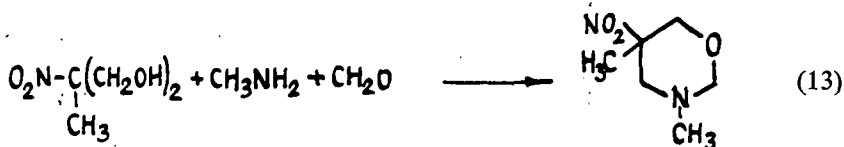


Действием  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CHBr}_2$  на  $\text{HOCH(R}^1\text{)CH}_2\text{NHR}^2$  получены 2-( $n\text{-R}$ -фенил)-3- $\text{R}^2$ -5- $\text{R}^1$  оксазолидины [28]. Реакцию проводят в кипящем эфире или диоксане (12).

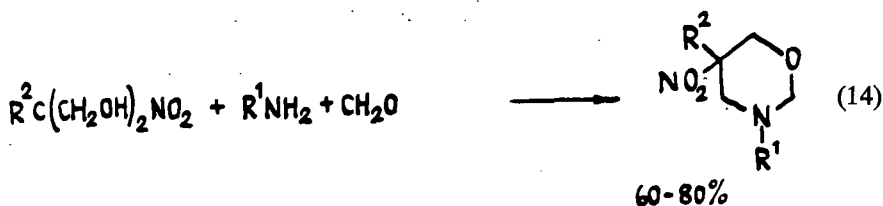


*Другие методы синтеза*

Сенкус [29] описал получение некоторых 3,5-диалкил-5-нитротетрагидро-1,3-оксазинов (13) путем нагревания смеси формальдегида, первичных аминов и нитроалкандиолов.

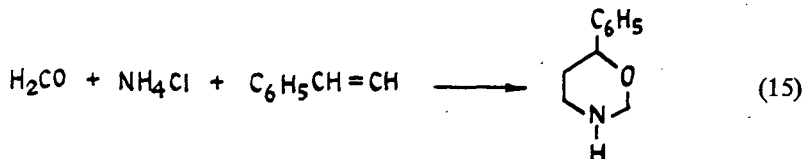


Урбанским с сотрудниками [30—32] по этому методу синтезирована серия 3-алкил- и 5-алкил-5-нитротетрагидро-1,3-оксазинов (14) и изучено их строение с помощью методом ИК-, ПМР-спектроскопии.

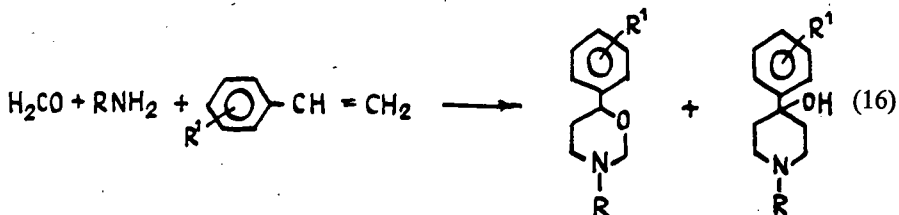


Конденсацией  $\text{RCHO}$  с  $\text{O}_2\text{NCCCH}_3(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{R}^1$  получены 2-замещенные тетрагидро-1,3-оксазины ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) [31].

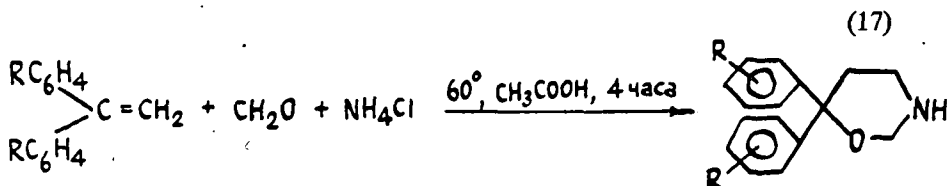
Хартоу с сотрудниками [33] синтезировали ряд замещенных тетрагидро-1,3-оксазинов реакцией между олефиновыми соединениями (стирол, изобутилен), формальдегидом и солями первичных аминов (15).



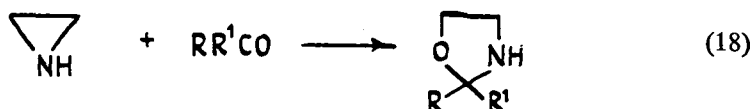
Используя эту реакцию Шмидт и Мансфелд получили [34—35] 3-алкил-6-арилтетрагидро-1,3-оксазины (16).



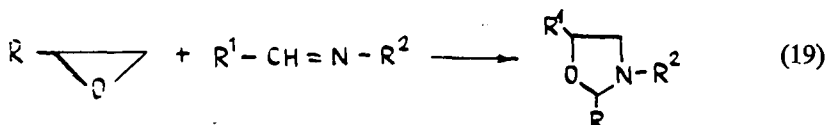
Кроме тетрагидро-1,3-оксазинов в этой реакции образуются 1-алкил-4-арил-4-пиперидинолы. Аналогичным образом, как показано в работе [36], взаимодействие диарилолефинов, формальдегида и хлористого аммония приводит к 6,6-диарилтетрагидро-1,3-оксазину (17).



При взаимодействии этиленимина с альдегидами или кетонами с выходами 55—57% образуются 2-замещенные оксазолидины (18) [37].

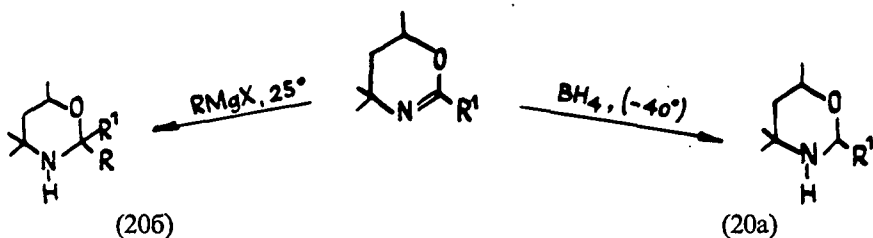


Присоединение алифатических эпексидов к основаниям Шиффа при 10—20° в  $\text{CCl}_4$  приводит к замещенным оксазолидинам (19) [38].

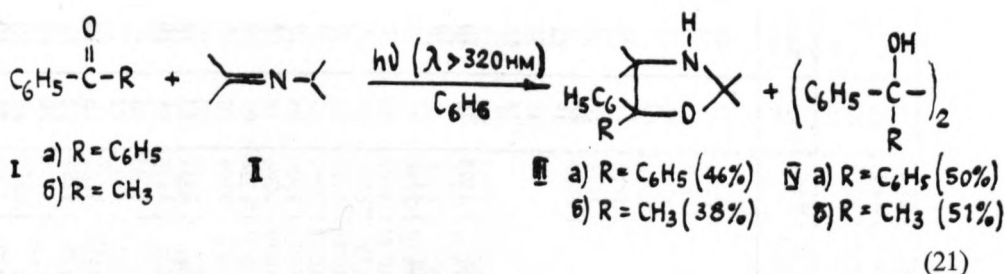


Выходы в этой реакции не очень высокие (8—10%), но могут быть улучшены до 20—50% при добавлении каталитических количеств  $\text{BF}_3$  или  $\text{SnCl}_4$ .

Мейерс с сотр. [39, 40] показали, что восстановление в мягких условиях 5,6-дигидро-4H-1,3-оксазинов приводит к тетрагидро-1,3-оксазинам (20a). Взаимодействие с реактивами Гриньяра 5,6-дигидро-4H-1,3-оксазинов позволяет синтезировать C(2)-замещенные тетрагидро-1,3-оксазины (20б).



Показана возможность фотохимического синтеза оксазолидинов (21) из ароматических кетонов (I) и алифатических иминов (II) [41], однако авторами синтезировано всего два оксазолидина (IIIa и IIIб).



Физико-химические свойства простейших 1,3-оксазациклоалканов суммированы в табл. I и II.

### Пространственное строение 1,3-оксазациклоалканов

Насыщенные гетероциклы с двумя гетероатомами в положениях 1 и 3 цикла оказались интересными объектами для решения проблем конформационного анализа. В отличие от 1,3-диокса-, 1,3-дитиа- и 1,3-оксатиациклоалканов в молекулах 1,3-оксазациклоалканов атом азота обуславливает большее конформационное разнообразие, во-первых, из-за возможности инверсии пирамиды связей у азота и, во-вторых, из-за того, что экзоциклическая связь N—R может иметь либо аксиальную, либо экваториальную ориентацию.

### Тетрагидро-1,3-оксазины

Имеется сравнительно немного работ, посвященных конформационному анализу тетрагидро-1,3-оксазинов. Для исследования пространственного строения и конформационного поведения этих соединений использовались такие методы, как измерение дипольных моментов [42—46], ИК-спектроскопия [42], спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  [47—62] и ЯМР  $^{13}\text{C}$  [61—63].

Основной конформацией тетрагидро-1,3-оксазинов является форма кресла. Это убедительно показано измерением дипольных моментов и анализом спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Данные о рентгеноструктурном анализе тетрагидро-1,3-оксазинов в литературе отсутствуют.

На рис. 1 приведена геометрия тетрагидро-1,3-оксазинового кольца, рассчитанная на ЭВМ по минимизации энергии напряжения [64]. Для сравнения

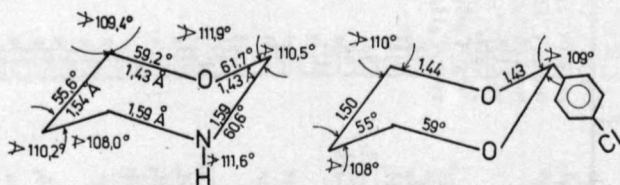
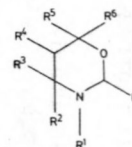


Рис. 1. Геометрия тетрагидро-1,3-оксазинового и 1,3-диоксациклогексанового кольца

Таблица I

Замещенные тетрагидро-1,3-оксазины

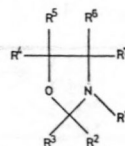


R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	т. кип. (мм)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Выход %	Лите- ратура
H	H	H	H	H	H	H	67(12)		81	43
H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	124(760)			52
H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	125(760)		48	43
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	144(760)		63	43
H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	55(12)		51	43
H	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H	70(12)		53	43
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	120(760)		59	52
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	48(15)		45	52
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	56(15)		41	52
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	126(18)		36	52
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	149—152		—	4
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	72—73(50)	1,4395	70	19
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	167			4, 19
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	72—73(60)	1,4428	67	
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	179			4
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	172(744)			4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	131(10)			4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	168(750)			4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	146(13)			4
H	CH <sub>3</sub>	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	181			4
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	134(15)			4
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	45(20)			4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	135(19)			4
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	51—52(80)	1,4351	52	19
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	85—86(130)	1,4425	68	19
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	55—56(18)	1,4495	95	
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60—62(20)	1,4490	87	
H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	109—110(15)	1,5283	85	19
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	100—101(25)	1,5288	72	19
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	80—82(1)	1,5225	70	19
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	34—36(7)	1,4512	70	19
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	110—112(23)	1,5192	58	19

H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	69—70(20)	1,4432	80	19
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64—65(5)	1,4620	85	19
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120,5—121,5*		89	19
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64—66(8)		83	19
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	87—95(0,35)	1,5265	75	20
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	104—107(0,35)	1,5220	80	20
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	110—115(0,25)	1,5218	84	20
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84—90(0,25)	1,5288	89	20
H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	90—100(20)	1,5062	34	20
H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80—90(10)	1,5270	88	20
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	114—115(0,2)	1,5264	78	20
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	108—112(0,3)	1,5239	64	20
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	100—105(0,6)	1,5269	36	20
H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110—112(0,5)	1,5206	24	20
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	105—106(0,3)	1,5200	82	20
H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	130—132(0,6)	1,5218	73	20
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110—115(93)	1,5147	74	20
H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120—125(0,4)	1,5157	60	20
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	130—131(0,6)	1,5180	81	20
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	99—104(0,7)	1,5218	29	20
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	116—120(0,3)	1,5275	31	20
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	105—107(0,3)	1,5220	82	20
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76—78*		71	20
H	H	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	165*			36
H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	п-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	120*			36
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	121—2(7)	1,5589	80	8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	94—5(3)	1,5375	70	8
H	о-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H	165—6(2)	1,5840	34	8
H	м-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H	116—7(6)	1,5418	82	8
H	п-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H	115—6(4)	1,5538	84	8
CH <sub>3</sub>	о-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H	122—3(5)	1,5510	87	8
CH <sub>3</sub>	м-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H	91—2(3)	1,5260	73	8
CH <sub>3</sub>	п-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	H	H	H	111—2(3)	1,5336	71	8
H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	112—3(3)	1,5311	77	8
H	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	170—170,5(1)		92	61
H	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	115—116(0,5)	1,5270	35	61
H	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53—54*		35	61
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	132—133(0,2)	1,5250	56	61
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	62—64(15)	1,4420	85	61
		CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	47—48(15)	1,4400	95	61

\* Т. пл. (из гексана)

Таблица II  
Замещенные 1,3-оксазолидины



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	т. кип., $n_D^{20}$ (мм)	Выход %	Лите- ратура
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	99,5—101,5(760)		1
H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	48—49(27)		1
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H	H	66—68(30)	80	1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	94(15)		1
							26—28*		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	120(6)		1
							37—38*		
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	110—110,5(4)	96	1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	109(758)	41	1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	60,5—61*		1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	112—113(4)		1
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	90,5(110)		1
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	113—114(100)		1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	133—133,5(5)		1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	123(760)		1
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	84—85(95)		1
CH <sub>3</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		H	H	H	H	91(38)		1, 25
							92—94(10)		
H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	90—92(26)	70	1
H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		H	H	H	H	89—90(16)	94	1
CH <sub>3</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		H	H	H	H	97—97,5(23)		1
H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		CH <sub>3</sub>	H	H	H	95—96(19)	86	1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		H	H	H	H	107—109(80)		1
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	109(30)		1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	73—75(0,1)		1
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	266—268(754)	71	1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	84,5—84,8*		1, 38
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	H	62—63(30)	1,4350	60
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	64—65		
							(15—16)	1,4320	60
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	67—68(12)	1,4361	60



7*	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	H	H	H	87—90(23)	1,4453		60
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —		H	H	H	H	100(8)	1,4688		60
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	89—90(1—2)	1,5170		60
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H	H	66—68(30)	1,4352		60
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	71(20)	1,4318		60
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	72—73(10)	1,4358		60
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	98—98,5			
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H	H	(1—2)	1,5080		60
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	42—43(5)	1,4409		60
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	54(2)	1,4380		60
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	72—73(5)	1,4398		60
	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	H	H	101(1)	1,5131		60
	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	H	H	105(13)	1,4808		60
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	93—94(5)	1,4744		60
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	89—90(12)			60
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	63—64(32)		18	38
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> Cl	H	H	H	56—57(20)		24	38
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	93—94(19)		59	38
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub> Cl	H	H	H	88*			38
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	114—115**			38
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	H	H	H	H	H	122	1,4322		
	H	H	H	H	H	H	H	93(4,7)	1,4753		
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	124—125(750)			25
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	64(10)			25
	CH <sub>3</sub> CO	H	H	H	H	H	H	48—50(10)			25
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO	H	H	H	H	H	H	115(20)	1,4700	20	53
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO	H	H	H	H	H	H	130(25)	1,4695	25	53
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO	H	H	H	H	H	H	85—88(0,5)	1,4710	4	53
								80—85(0,7)	1,4690	21	53

\* Т. пл. (из смеси этанол-диметилформамид)

\*\* Т. пл. (из этанола)

представлены атомные координаты 2-(Cl-фенил)-1,3-диоксана [65], определенные рентгеноструктурным анализом.

Наиболее удобным методом изучения пространственного строения тетрагидро-1,3-оксазинов является спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ . Наличие гетероатомов в положениях 1 и 3 цикла приводит к четкому разделению резонансных полос в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , что позволяет определять конфигурации и конформации этих соединений.

При установлении пространственного строения тетрагидро-1,3-оксазинов с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  использованы следующие параметры:

1. Угловая корреляция констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) вицинальных протонов, которая по величинам вицинальных КССВ позволяет определять взаимную ориентацию протонов и соответственно заместителей при том же атоме углерода.

2. Стереоспецифичность констант спин-спинового взаимодействия геминальных протонов метиленовой группы C(2)-атома цикла, находящейся между двумя гетероатомами.

Таблица III

Константы спин-спинового взаимодействия в тетрагидро-1,3-оксазинах (гц)

Вещество	Растворитель	Температура °C	$^2J_{2a\ 2e}$	$^3J_{4a\ 5a}$	$^3J_{6a\ 5a}$	$^3J_{4a\ 5e}$	$^3J_{4e\ 5a}$	$^3J_{5e\ 6a}$	$^4J_{2a\ 4a}$	Литература
Тетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CFCl}_3$	-80*	10,1	—	—	—	—	—	—	59
3-Метилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CFCl}_3$	-90*	9,5	—	—	—	—	—	—	59
2-Метилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CFCl}_3$	40	—	11,2	12	3,5	5,2	2,8	—	59
2,3-Диметилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CDCl}_3$	40	—	12,2	11,8	3,2	4,6	2,7	—	59
3,5-Диметилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$	29	-9,1	10,0	9,8	—	3,0	—	-1,7	54
3-Метил-4-фенилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$	29	-9,2	13,0	11,0	2,0	—	2,5	-1,5	54
3,5-Диметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$		-7,5			3,3		2,8	-2,0	54
3,6-Диметил-6-фенил тетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$		9,8	9,0		2,3	4,9			61
1,3-Диоксан	$\text{CCl}_4$		-6,2	12,4		2,3	4,9			65
Циклогексан	$\text{CCl}_4$		-13,05	13,12						65

\* При -80, -90° замедляется инверсия цикла и протоны при  $\text{C}_a$ -углеродном атоме взаимодействуют с N—H с КССВ  $^3J_{4a\ 3a}$  13,1 гц и  $^3J_{2a\ 3a}$  2,9 гц [59].

3. Константы дальнего спин-спинового взаимодействия (ДССВ) протонов. Такое взаимодействие имеет место в тех случаях, когда взаимодействующие протоны являются элементами плоского зигзагообразного фрагмента, включающего 4  $\sigma$ -связи.

Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  тетрагидро-1,3-оксазинов приведены в табл. III и IV. Для сравнения в таблицу включены параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и 1,3-диоксана и циклогексана.

В работах [48, 49, 54—56, 59, 61] при определении конфигурации и преимущественных конформаций тетрагидро-1,3-оксазинов использовались в основном КССВ вицинальных протонов типа  $^3J_{\text{HH}'}$ .

Величины констант этого типа, лежащие в интервале 9,5—13,0 гц, принадлежат к константам вида  $^3J_{\text{aa}}$ , а для констант вида  $^3J_{\text{ae}}$  типичные значения 2,2—4,0 гц. Указанный разброс констант обусловлен различной электроотрицательностью атомов азота и кислорода.

В табл. III приведены параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для некоторых тетрагидро-1,3-оксазинов, а также 1,3-диоксана и циклогексана. В работах [47—49] показано, что величина геминальной константы  $^2J_{\text{HH}'}$  во фрагменте  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$

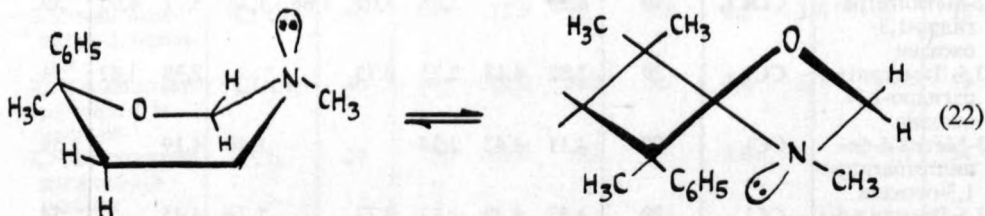
Таблица IV  
Химические сдвиги протонов в тетрагидро-1,3-оксазинах

Вещество	Растворитель	Температура °C	Химические сдвиги атомов водорода ( $\delta$ м.д.)								Литература
			H <sub>2a</sub>	H <sub>2e</sub>	H <sub>4a</sub>	L <sub>4e</sub>	H <sub>6a</sub>	H <sub>6e</sub>	H <sub>6a</sub>	H <sub>6e</sub>	
Тетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CFCl}_3$	−80	4,07	4,38	2,80	2,98	1,70	1,29	3,55	3,97	59
3-Метилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CFCl}_3$	−90	3,96	4,18	2,60	2,89	2,08	1,21	3,43	3,96	59
2-Метилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CDCl}_3$	40	4,20	—	2,88	3,09	1,68	1,34	3,71	4,05	59
3,5-Диметилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$	29	3,82	4,15	2,23	2,75			2,98	3,82	54
3-Метил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$	29	4,11	4,42	2,24			1,40	4,19		54
3,5-Диметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$	29	3,57	4,49	2,32	2,73		1,79	4,45		54
3,6-Диметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$	29	3,91	4,03	3,53	2,68	2,00	1,94	—	—	61
цис-4,5-Диметилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$	29	4,04	4,34	—	2,64	1,20	—	2,70	2,52	61
транс-4,5-Диметилтетрагидро-1,3-оксазин	$\text{CCl}_4$		3,97	4,31	2,24	—	1,32	—	3,12	3,84	61
1,3-Диоксан			4,46	4,72	3,58	3,92	2,03	1,31			65

зависит от ориентации атомной орбитали, несущей неподеленную пару электронов атома азота. Из данных работы [49] следует, что в тетрагидро-1,3-оксазиновой системе для метиленовой группы, находящейся между кислородом и азотом с аксиальной неподеленной парой, значение константы  $^2J_{\text{HH}}$  при конформации кресла равно — 7,7 гц, а для той же группы и подобной конформации, но при экваториальном положении орбитали неподеленной пары азота  $^2J_{\text{HH}}$  равно — 10,5 гц. Эти данные были использованы в работах [54, 61].

С целью получения дополнительной стереохимической информации в работе [55] проведена оценка относительных изменений констант ядерного магнитного экранирования ( $\Delta\sigma$ ) геминальных протонов для различных преимущественных конформаций оксазинового цикла и изучено влияние ароматического растворителя на протонные химические сдвиги. Теоретическая оценка констант ядерного магнитного экранирования проведена в дипольном и недипольном приближениях для возможных преимущественных конформаций кресла, симметричной и несимметричной ванны [55]. Теоретически оцененные величины сравнены с экспериментальными данными  $\delta$  (м.д.). Это позволяет, например, определить ориентацию экзоциклического заместителя при атоме азота. Показано, что при экваториальной ориентации заместителя N—Me величина  $\Delta\delta_{\text{AB}} = \Delta\delta_{\text{за2e}}$  больше, чем при аксиальной ориентации. Расчет в недипольном приближении дает результаты, близкие к эксперименту. Сравнение  $\Delta\delta$  с теоретически рассчитанными  $\Delta\sigma$  позволяет также делать выводы о конформации молекулы. Для подавляющего большинства из 17 изученных соединений подтверждена конформация кресла.

Применение всех указанных методов позволило авторам работ [54, 55] определить для 3,5-диметил-6,6-дифенилтетрагидро-1,3-оксазина и 3,4,4,6-тетраметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазина преимущественную конформацию несимметричной ванны, переходящей при повышении температуры в более гибкую твист-форму (22).



В работах [61, 62] изучены параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  серии замещенных тетрагидро-1,3-оксазинов (табл. V) и проведен их детальный анализ. Показано, что значения химических сдвигов существенно зависят от характера и ориентации заместителей в цикле и у атома азота.

### *Барьеры инверсии в тетрагидро-1,3-оксазинах*

Параметры активации для инверсионных движений метиленовых и метильных протонов определены в работе [63] методом ПМР в различных растворителях при изменении температуры.

Конформационное поведение 3-алкилтетрагидро-1,3-оксазинов изучалось

Таблица V  
Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  тетрагидро-1,3-оксазинов ( $\text{CCl}_4$ , 29 °C) [61]

Вещество	Химические сдвиги атомов углерода ( $\delta$ , м.д.)											Атомы углерода метильных групп
	Кольцевые атомы углерода					Атомы углерода фенильной группы						
	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sup>1</sup> <sub>1</sub>	C <sup>1</sup> <sub>2</sub> , C <sup>1</sup> <sub>6</sub>	C <sup>1</sup> <sub>3</sub> , C <sup>1</sup> <sub>4</sub>	C <sup>1</sup> <sub>5</sub> , C <sup>1</sup> <sub>6</sub>	C <sup>1</sup> <sub>7</sub>		
Тетрагидро-1,3-оксазин	73,40		37,40	21,50	60,50	—	—	—	—	—	—	—
3-Метилтетрагидро-1,3-оксазин	80,09		44,90	18,40	55,80	—	—	—	—	—	N—CH <sub>3</sub>	37,80 51,40
3-Трет.-бутилтетрагидро-1,3-оксазин	80,06		43,10	24,85	66,84	—	—	—	—	—	N—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N—CH <sub>3</sub>	26,09 37,14
3-Метил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин	85,19		50,71	28,48	76,96	141,81	127,60	125,08	126,51			
3,6-Диметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин	79,60		47,29	28,42	73,93	145,14	127,83	125,11	129,89		N—CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> —CH <sub>3</sub>	37,74 29,98
ро-1,3-оксазин дис-4,5-Диметилтетрагидро-1,3-оксазин	77,96		50,32	32,22	71,52	—	—	—	—		C <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	16,69
транс-4,5-Диметилтетрагидро-1,3-оксазин	78,35		54,90	37,04	71,52	—	—	—	—		C <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>	8,61 17,70 12,26
трис-3,4,5-Триметилтетрагидро-1,3-оксазин	82,70		56,84	27,73	69,42	—	—	—	—		N—CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>	37,43 11,34
трис-3,4,5-Триметилтетрагидро-1,3-оксазин	86,05		60,27	29,44	72,46	—	—	—	—		N—CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>	37,43 11,9
трис-3,4,5-Триметилтетрагидро-1,3-оксазин											C <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	12,58
											C <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	15,17



Таблица VI

Конформационное равновесие в 3-алкилтетрагидро-1,3-оксазинах



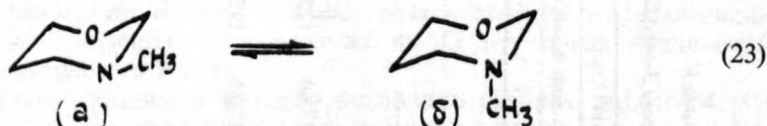
R	Метод дипольных моментов [43]					Метод ЯМР $^1\text{H}$ [51]	
	$\mu(D)^*$	$\mu_{\text{экват.}}^{**}$	$\mu_{\text{аксиальн.}}^{**}$	% $R_{\text{экват.}}$	$\Delta G_{25}^0 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	% $R_{\text{экват.}}$	$\Delta G_{25}^0 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
$\text{CH}_3$	1,58	1,86	1,06	58	0,2	57	0,2
$\text{C}_2\text{H}_5$	1,66	1,88	1,07	68	0,4	66	0,4
изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	1,71	1,80	1,06	86	1,1	85	1,0
трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$	1,83	1,81	1,06	100	1,0	—	—

\* Дипольный момент молекулы, определенный в бензоле при  $25^\circ$ 

\*\* Вычисленные значения

методом измерения дипольных моментов [43] и методом ЯМР  $^1\text{H}$  [51]. Результаты измерений обоими методами хорошо согласуются (табл. VI).

В работе [52] изучена инверсия пирамидального атома азота в 2-алкил-3-метил-тетрагидро-1,3-оксазинах (23).



Измерение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  тетрагидро-1,3-оксазинов при  $34^\circ$  указывает на быструю инверсию атома азота (сигнал N—Me-групп появляется в виде синглета). В 3-метилтетрагидро-1,3-оксазине наблюдается также быстрая инверсия цикла (сигнал 2- $\text{H}_2$  является синглетом). При  $-80^\circ$  инверсия цикла замедляется и сигнал протонов 2- $\text{CH}_2$ -группы появляется в виде квартета [52]. Инверсия атома азота замедляется только при  $(-130) - (-140)^\circ$  и N— $\text{CH}_3$  протоны дают два отдельных сигнала, соответствующие конформациям (a) и (б) (табл. VII).

Таблица VII

Химические сдвиги N— $\text{CH}_3$ -группы  
в 2-алкил-3-метилтетрагидро-1,3-оксазинах [52]



R	N— $\text{CH}_3$ ( $\delta$ м.д.)		
	$24^\circ\text{C}$		$-145^\circ\text{C}$
H	2,48	2,48	2,02
$\text{CH}_3$	2,25	2,33	2,08
$\text{C}_2\text{H}_5$	2,30	2,07	2,24
изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	2,29	2,09	2,26
трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$	2,40	2,29	

Результаты определений конформационного равновесия 2-алкил-3-метилтетрагидро-1,3-оксазинов методом ЯМР  $^1\text{H}$  хорошо согласуются с результатами определения методом дипольных моментов для этих соединений [52] (табл. VIII).

Увеличение содержания аксиального конформера в ряду 2- $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ , трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$  объясняется увеличением стерических препятствий.

Таблица VIII

Конформационное равновесие в 2-алкил-3-метилтетрагидро-1,3-оксазинах.  
Инверсия атома азота [52]



R	Метод ЯМР $^1\text{H}$				Метод дипольных моментов				
	T, °C	$\Delta G^\ddagger$ ккал моль	% N—CH <sub>3</sub> аксиальн.	$\Delta G_{25}^0$ ккал моль	$\mu_{\text{набл. (D)}}$	Вычисленные $\mu$		% N—CH <sub>3</sub> аксиальн.	$\Delta G^\circ$ ккал моль
						экв.	акс.		
H	-131	6,8	43	-0,16	1,58	1,86	1,06	42	-0,2
CH <sub>3</sub>	-118	7,6	48	-0,05	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-123	7,4	55	0,11	1,48	1,86	1,06	54	0,1
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-118	7,6	61	0,27	1,48	1,86	1,06	54	0,1
трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	100	—	—	—	—	—	—

### 1,3-Оксазолидины

Конформационный анализ оксазолидинов осложняется из-за низкого барьера псевдовращения. В работе [66] сообщаются «abinitio» вычисления для пяти возможных конформаций «конверта» для незамещенных оксазолидинов с учетом минимального базисного набора и расширенного базисного набора. Как оказалось минимальную энергию имеет N-конверт, а C(5)-, C(4)-, O- и C(2)- «конверты» имеют энергии 1,9; 3,8; 4,1 и 4,3 ккал/моль, соответственно. Авторами изучено также несколько конформаций полукресла между O-конвертом и C(5)-конвертом и найдено, что осуществляется плавный переход от одного конверта к другому без минимумов потенциальной энергии, соответствующим конформациям полукресла. Заместители могут изменить преимущественную конформацию. Так, для N-замещенных оксазолидинов с большими заместителями, такими как трет.-бутильная или пропильные группы найдено, что C(5)-конверт имеет минимальную энергию [66].

Конформационный анализ оксазолидинов методом ЯМР  $^1\text{H}$  проведен для серии 3-замещенных-4-этилоксазолидинов [67]. Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  представлены в табл. IX. Из-за псевдовращения спектральные данные представляют промежуточные значения большого набора конформаций [67]. Уменьшение  $^2J_{3,2'}$ , по-видимому, является результатом сдвига в промежуточных конформациях, что подтверждается и изменением в одной из вицинальных констант. Наиболее предпочтительной для изученной серии является конформация (а), так как в этой конформации минимальное заслонение между H(4) и H(5) и N—Me и Et-группы занимают псевдоэкваториальное положение.

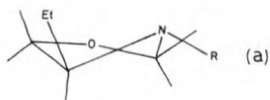
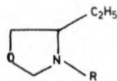


Таблица IX

Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  3-замещенных-4-этилоксазолидинов [67]



R	Константы спин-спиновой взаимод-действия (гц)				Химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.)				
	$J_{2,2'}$	$J_{5,5'}$	$J_{4,5}$	$J_{4,5'}$	$H_2$	$H_{2'}$	$H_5$	$H_{5'}$	$H_4$
$\text{CH}_3$	-4,3	-7,3	6,9	6,4	4,39	3,98	3,86	3,29	2,32
$\text{C}_2\text{H}_5$	-5,4	-7,8	7,8	5,4	4,37	4,12	3,81	3,20	$\sim 2,45$
изо- $\text{C}_4\text{H}_7$	-5,3	-7,5	7,5	4,8	4,41	4,21	3,77	3,80	$\sim 2,75$
цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$	-5,9	-7,6	6,9	4,5	4,43	4,23	3,77	3,20	2,79
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	-5,3	-7,7	6,8	5,3	4,30	4,48	3,89	3,23	2,60
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)$	-6,0	-7,8	6,8	4,4	4,30	4,11	3,70	3,21	2,80

Диэдральные углы между  $\text{H}(4)$  и  $\text{H}(5)$  связями составляют приблизительно 30 и 150°. С увеличением размера заместителей у атома азота увеличивается стерическое отталкивание между  $\text{C}(4)\text{Et}$ -группой и  $\text{N}$ -заместителем в конформации (а) и протоны  $\text{C}(4)$  и  $\text{C}(5)$  сближаются. Это сопровождается увеличением  $^3J_{4,5}$  (цис) и уменьшением  $^3J_{4,5'}$  (транс) [67] (табл. IX).

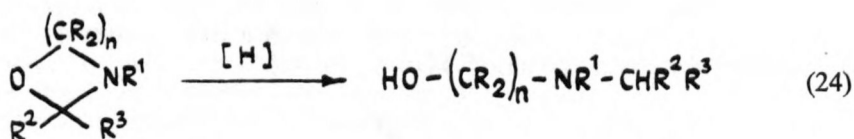
С помощью методов ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучено строение ряда  $2\text{R-N}$ -фенилоксазолидинов ( $\text{R} = \text{H}$ , изо- $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n\text{-(CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ), а также  $\text{N}$ -алкилоксазолидинов ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , изо- $\text{C}_4\text{H}_9$ , цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) и их 2- $\text{R}$ -замещенных производных ( $\text{R} = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ,  $(\text{CH}_2)_5$ ) [68]. Незамещенные во втором положении оксазолидины при 20° подвергаются быстрому псевдовращению, вследствие чего спиновая система АВСД вырождается в  $\text{A}_2\text{B}_2$ . Введение алкильного либо арильного заместителя во второе положение цикла приводит к увеличению неэквивалентности всех протонов при  $\text{C}(4)$ - и  $\text{C}(5)$ -атомах углерода, вследствие чего в спектрах наблюдается сложный мультиплет от 4-х протонов в области 2,8—4,0 м.д. Тип заместителя во втором положении сказывается также на величинах химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$  оксазолидинового кольца [68].

#### Гетеролитические реакции 1,3-оксазациклоалканов

В литературе описано сравнительно небольшое число химических реакций, в которые способны вступать 1,3-оксазациклоалканы. Наиболее изученными являются реакции, протекающие с раскрытием 1,3-оксазациклоалканового кольца, такие как восстановление, гидролиз, реакции с магниорганическими соединениями.

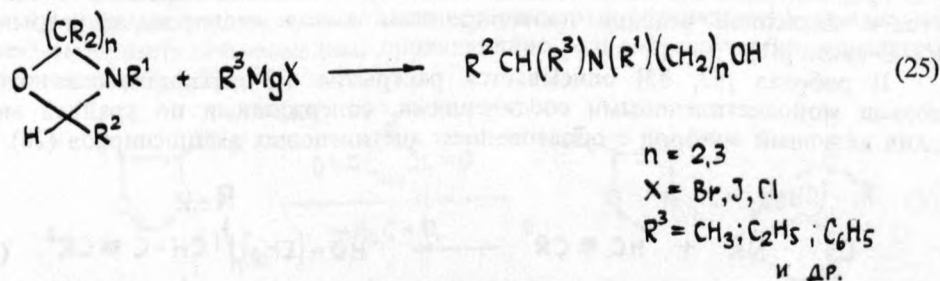
1,3-Оксазациклоалканы при действии восстанавливающих агентов превращаются в аминоспирты с тем же числом углеродных атомов (24).



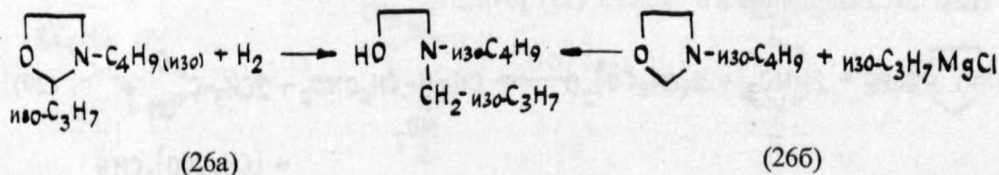


В отсутствие заместителей у атома азота процесс может быть повторен и доведен ди-N-алкилпроизводных, в которых две алкильные группы могут быть как одинаковыми, так и различными. Варианты восстановления 1,3-оксазациклоалканов: алюмогидридом лития в безводном эфире или тетрагидрофуране [69, 70], боргидридом натрия в метаноле [39, 69], каталитическое гидрирование: над никелем Ренея при 100 °C и 70 ат [71—73, 76, 79] палладием на угле [79], катализатором Адамса [77], амальгамой натрия [75], и амальгамой Al [74]. Восстанавливающим агентом может быть муравьиная кислота. Так в работе [77] исследовано восстановление N-метил-1,3-оксазолидинов с помощью HCOOH, образующийся при нагревании соли  $\text{HCOOH} \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . В результате реакции образуется N,N-диметиламиноэтанол и выделяется  $\text{CO}_2$ . Авторами предложен механизм, предусматривающий на первой стадии нуклеофильное замещение эфирной группы формиат-ионом, вследствие чего образуется неустойчивый сложный эфир, который быстро декарбоксилируется до метиламиноэтанола.

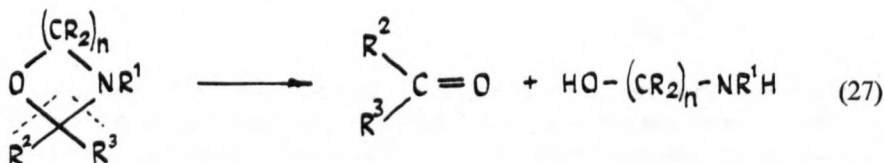
Особой случай восстановления (или восстановительное алкилирование) представляет реакция 1,3-оксазациклоалканов с магниорганическими соединениями (25), в результате которой также происходит раскрытие кольца по связи C(2)—O [78—80].



Выход аминоспирта в некоторых случаях достигает 80%. Взаимосвязь между гидрогенизацией 1,3-оксазациклопентанов и их реакцией с реактивами ин обгяра была показана Сенкусом [79], который получил 2-диизобутиламинэтрланоид-рогенизацией 2-изопропил-N-изобутил-1,3-оксазолидина (26а) и реакцией мждуГ N-изобутил-1,3-оксазолидином и изопропилхлоридом магния (26б)



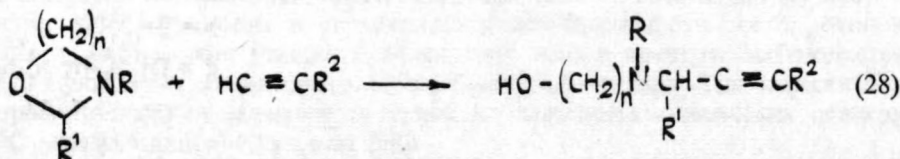
1,3-Оксазациклоалканы подвергаются как щелочному, так и кислотному гидролизу, в результате чего образуются исходные аминоспирт и карбонильное соединение (альдегид, кетон) (27) [10, 71, 4, 81].



Способность к гидролизу существенно зависит от имеющихся в цикле заместителей. Отдельные представители подвергаются гидролизу даже в отсутствие кислот и щелочей, например, производная этаноламина и циклопентанола [71].

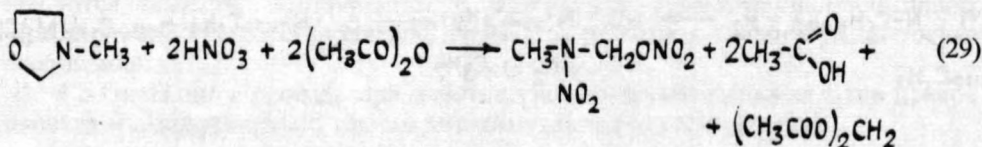
В работе [81] спектрофотометрическим методом изучена кинетика гидролиза 2- $\text{RC}_6\text{H}_4$ -3-этилоксазолидинов в концентрированных растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$  при  $30^\circ$ . При высоких значениях  $\text{pH}$ , когда соединения находятся преимущественно в нейтральной форме, константы скоростей образования альдегидов не зависят от  $\text{pH}$  и хорошо коррелируются с  $\sigma$ -константами Гаммета. В растворах с умеренными концентрациями  $\text{HCl}$  протекают две реакции: быстрое образование промежуточного соединения и медленная — гидролиз последнего с образованием соответствующего альдегида. Обе реакции имеют первый порядок по  $\text{HCl}$ . Повышение концентрации  $\text{HCl}$  приводит к уменьшению скоростей образования и разложения промежуточного соединения. Стадия образования промежуточного соединения катализируется в буферных растворах (формиатном, ацетатном, имидазольном). Механизм гидролиза заключается в медленной реакции протонирования атома кислорода с разрывом  $\text{C}-\text{O}$ -связи [81].

В работах [82, 83] описывается раскрытие 1,3-оксазациклоалканового кольца моноацетиленовыми соединениями, содержащими по крайней мере один активный водород с образованием ацетиленовых аминоспиртов (28).



В случае тетрагидро-1,3-оксазинов реакция проводится в диоксане в присутствии  $\text{CuCl}$  при комнатной температуре и давлении 3—5 атм [83].

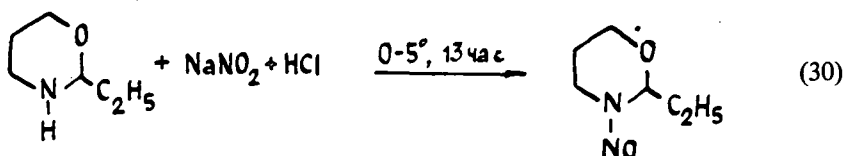
Исследована реакция нитрования 3-метилоксазолидина и бисоксазолидина под действием азотной кислоты и уксусного ангидрида, протекающая с раскрытием оксазолидинового кольца (29) [84].



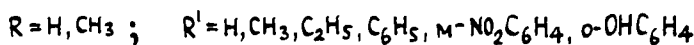
Нитрование проводили в  $\text{CHCl}_3$  при первоначальном дозированном добавлении  $\text{HNO}_3$  к оксазолидину с последующим введением уксусного ангидрида.

Незамещенные у атома азота 1,3-оксазациклоалканы вступают в реакции замещения, образуя N-замещенные производные.

В работе [85] обработкой 2-этил-тетрагидро-1,3-оксазина в концентрированной  $\text{HCl}$  получили 2-этил-3-нитрозотетрагидро-1,3-оксазин (30).

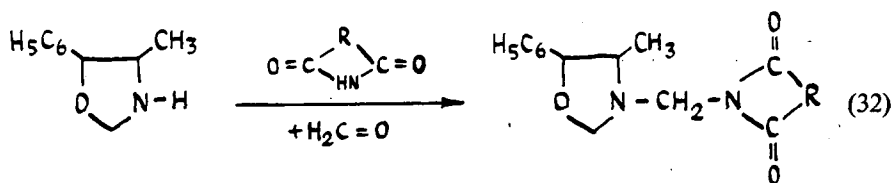


Ацетилирование оксазолидинов кетоном по атому азота получены N-ацетил-2R-2R'-оксазолидины (31) [86].

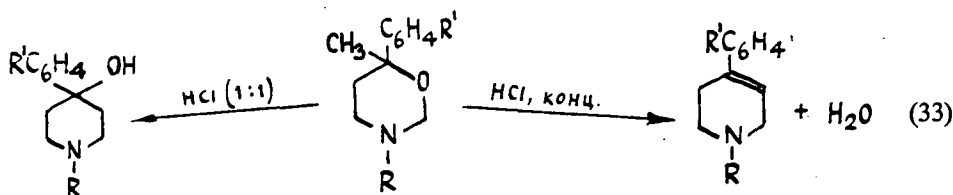


Реакцию проводили пропусканием кетона через раствор оксазолидина в сухом толуоле. Выходы достигают 60—80%.

4,5-Дизамещенные оксазолидины превращены в различные 4,5-дизамещенные-3-имидометил-оксазолидины, проявляющие разнообразную биологическую активность (32) [87].

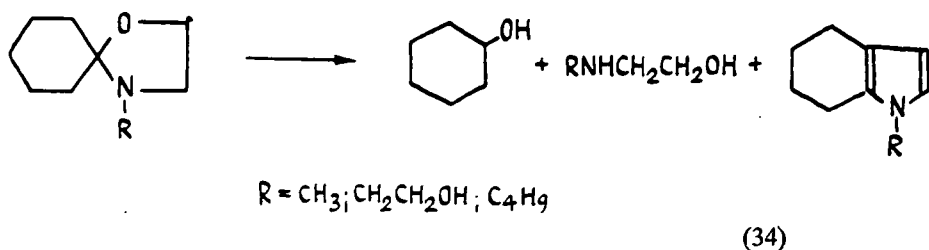


В работах Шмидла и Мансфелда [34, 35] рассматривается возможность кислотной перегруппировки тетрагидро-1,3-оксазинов в присутствии соляной кислоты (33). Показано, что в реакцию вступают тетрагидро-1,3-оксазины, имеющие ароматический заместитель в 6-ом положении.



Показано, что в реакцию вступают тетрагидро-1,3-оксазины, имеющие ароматический заместитель в 6-ом положении.

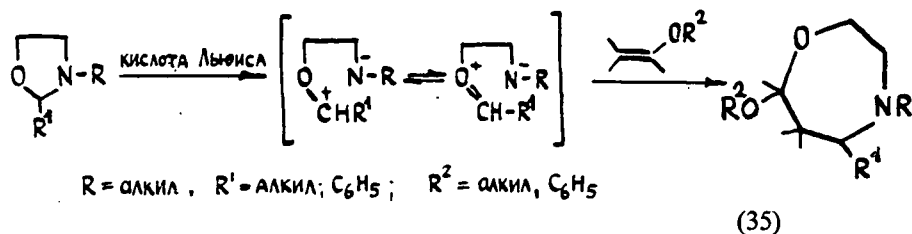
Циклогексанспиро-2'-(3-алкилоксазолидины) при нагревании со следами трет.-бутилата калия диспропорционируются с образованием циклогексанола, аминоспирта и 1-алкил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (34) [88].



Циклогексанола и аминоспирты получают с выходами 75—95%.

В работе [89] изучена реакция полимеризации оксазолидинов в присутствии кислых катализаторов (например,  $\text{PhNMe}_3 \cdot \text{HCl}$ ), приводящая к полиэфирминам с невысокими молекулярными весами. В реакцию вступают 3-фенилоксазолидины, а 3-алкилоксазолидины не полимеризуются в этих условиях. Если оксазолидины имеют хлорметиленовые группы, то полимеризация легко проходит даже в отсутствие катализатора.

В работах [90—92] показано, что 1,3-оксазолидины в присутствии кислот Льюиса подвергаются 1,5-диполярному циклоприсоединению еноловыми эфирами (дигидрофураном, дигидропираном, циклогексеном) образуя с хорошими выходами (60—75%) соответствующие пергидро-1,4-оксазепины (35).



#### Жидкофазные радикально-цепные реакции 1,3-оксазациклоалканов

Под действием свободных радикалов, из 1,3-оксазациклопентанов при 20 °С, селективно образуются 1,3-окса-2-циклопентильные радикалы (36а) [93—95]. Для их фиксации методом ЭПР был использован 2-метил-2-нитропропан (МНП). (366) В спектрах ЭПР зарегистрированы сигналы нитроксильных радикалов, содержащих 1,3-окса-2-циклопентильный остаток (табл. X) [93—95].

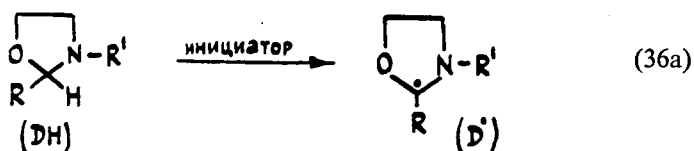
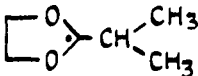
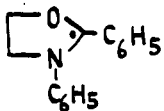
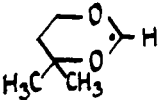
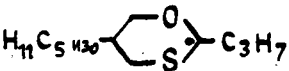
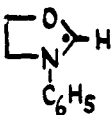
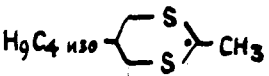
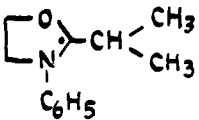


Таблица X  
Спектры ЭПР нитрокислильных радикалов  
 $T=20^\circ\text{C}$   $\text{D}-\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  [93—95]  
 $\text{O}^\bullet$

1,3-Дигетероцикло- алкильный радикал (D')	$a_N$ гс	1,3-Дигетероцикло- алкильный радикал (D')	$a_N$ гс
	13,9		14,7
	13,7		14,8
	14,8		15,1
	14,9		

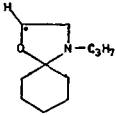
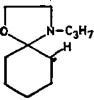
В этих условиях 1,3-диоксацикланы, 1,3-дитио- и 1,3-оксатиоциклоалканы, содержащие активный атом водорода у метиновой (метиленовой) группы, смежной с двумя гетероатомами, также селективно дают 1,3-дигетеро-2-циклоалкильные радикалы, которые в присутствии МНП образуют соответствующие нитросилы.

Таблица XI

Спектроскопические константы и относительная интенсивность сигналов ( $\epsilon$ ) радикалов, генерируемых из оксазолидинов при 25 °C [95—97]

1,3-Оксазолидин (DH)	Радикал (D $\cdot$ )	$a(\alpha\text{—H})$ гс	$a(\beta\text{—H})$ гс	$a(\gamma\text{—N})$ гс	$a(\gamma\text{—H})$ гс	$\epsilon$ , %
3-этил-		18,4	—	10,8т	0,5м	90
3-фенил-		19,0	—	10,4т	1,1м	90
3-пропил-		19,1	—	10,8т	0,8м	85
		17,2	28,0т	—	0,8	15
		19,8	—	10,7т	0,7м	50
3-изобутил-		1,28т	—	21,8	0,7м	20
		18,0	—	10,7т	10,8м	60
3-циклогексил-		21,1	27,0т	—	0,8м	40
2-изопропил-3-пропил-		—	19,4	11,4т	0,8м	60
		—	19,0	11,1т	0,9м	60
2-изопропил-3-циклогексил-		21,0	27,2т	—	0,8м	40
2-фенил-3-пропил-			$a_o = 4,8т$ $a_H = 1,2т$ $a_n = 5,9$	10,6т	0,5м	70

Таблица XI. (продолжение)

1,3-Оксазолидин (ДН)	Радикал (D)	$a(\alpha-H)$ гс	$a(\beta-H)$ гс	$a(\gamma-N)$ гс	$a(\gamma-H)$ гс	$\epsilon, \%$
2,2-пентаметилен-3-пропил-		13,2	35,8г	—	1,0г	30
		21,1	27,0г	—	1,0	60

Таким образом 1,3-оксазациклопентаны ведут себя аналогично 1,3-диокса-, 1,3-оксатио- и 1,3-дитиоцикланам [93—95].

Константы расщепления на ядре атома азота для нитроксидов, генерируемых из 1,3-оксазациклопентанов, несколько выше, чем для нитроксидов из 1,3-диоксацикланов. Во всех случаях не наблюдались сигналы, которые можно было бы отнести к нитроксидам с ацилгетероалкильным остатком.

Строение и селективность образования радикалов из 1,3-оксазациклопентанов и их гетероаналогов под действием гидроксильных радикалов изучалось в работах [95—99].

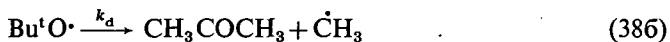
При обработке 1,3-оксазациклопентанов (ДН) гидроксильными радикалами в ячейке ЭПР-спектрометра в спектрах ЭПР были обнаружены сигналы гетероциклических радикалов D $\cdot$  (37), [95—97] (табл. XI). Преимущественно образуются 1,3-оксаза-2-циклопентильные радикалы.



При введении у атома азота объемного алкильного заместителя в спектрах ЭПР наряду с 1,3-оксаза-2-циклопентильными радикалами появляются сигналы радикалов с неспаренным электроном на алкильном заместителе.

Введение алкильного заместителя во второе положение гетероцикла значительно увеличивает (с учетом числа активных атомов водорода) селективность образования 1,3-оксаза-2-циклопентильных радикалов.

1,3-Оксазациклопентаны проявляют более высокую реакционную способность в реакции отрыва атома водорода трет.-бутоксильными радикалами, чем их кислородистые аналоги [60, 95]. В работах методом конкурирующих реакций (38а) и (38б) определено отношение констант  $k_a/k_d$  (табл. XII), характери-



зующие реакционную способность 1,3-оксазациклопентанов по отношению к трет.-бутоксильным радикалам. Полученные значения параметра  $k_a/k_d$  более чем в 3 раза превышают таковые для 1,3-диоксацикланов [60, 95]. Повышенную

Таблица XII

Значения параметра  $k_a/k_d$  для 1,3-дигетероциклоалканов при 130° [60, 95]

Соединение	$k_a/k_d$ л/моль
1,3-диоксолан	5,2
2-метил-1,3-диоксолан	6,1
3-фенил-1,3-оксазолидин	18,4
2-изопропил-3-фенил-1,3-оксазолидин	15,0
2-этил-3-изобутил-1,3-оксазолидин	15,5

по сравнению с 1,3-диоксацикланами активность 1,3-оксациклопентанов объясняют [60, 95] более благоприятным сочетанием полярных факторов в переходном состоянии отрыва атома водорода электрофильным радикалом  $\text{Bu}^t\text{O}\cdot$ .

При термическом (120—150°) распаде перекиси трет.-бутила (ПТБ) в среде 1,3-оксазациклопентанов последние изомеризуются в N,N-дизамещенные амиды карбоновых кислот [60, 95, 100—105]. При изучении кинетики накопления амидов было установлено, что начальная скорость образования амида линейно зависит от концентрации субстрата (рис. 2) и пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5 (рис. 3), что характерно для цепных неразветвленных

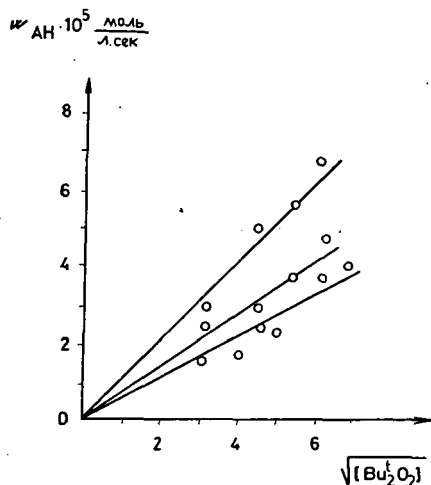


Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования амида ( $w_{\text{АН}}$ , моль/л. сек) от концентрации субстрата ( $[\text{DH}]$ , моль/л),  $T = 130^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Bu}_2\text{O}_2] = 0,4$  моль/л

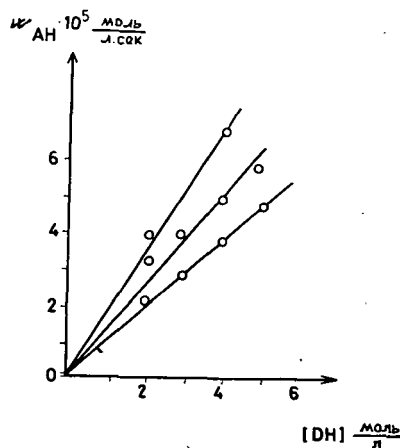
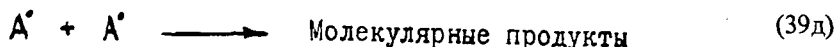
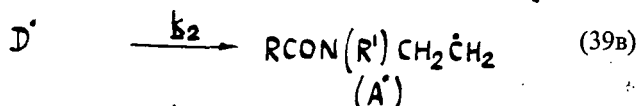
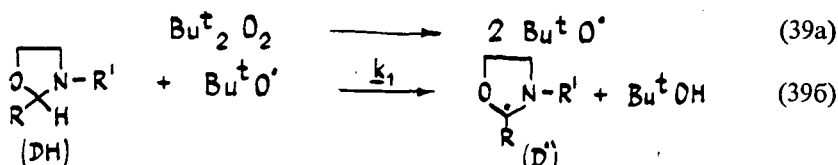


Рис. 3. Зависимость начальной скорости образования амида ( $w_{\text{АН}}$ , моль/л. сек) от  $[\text{Bu}_2\text{O}_2]$ ,  $T = 130^\circ\text{C}$ ,  $[\text{DH}] = 4,0$  моль/л (растворитель: хлорбензол)

процессов с квадратичным обрывом цепи. Основываясь на этих результатах в работе [101] предложен следующий механизм изомеризации 1,3-оксазациклопентанов (39а)—(39д).





Трет.-бутоксильные радикалы, возникающие при термическом распаде перекиси трет.-бутила (39а), селективно атакуют наименее прочную С—Н связь во втором положении гетероцикла, в результате чего образуется молекула трет.-бутанола и 1,3-оксаза-2-циклопентильный радикал (D') (39б). Последний в условиях реакции (120—150°) мономолекулярно перегруппировывается в линейный амидоалкильный радикал A' (39в).

При взаимодействии амидоалкильных радикалов A' с субстратом (39г) регенерируется циклический радикал D' и образуется изомерный амид АН. Как следует из результатов кинетических исследований (рис. 2, 3), в лимитирующей стадии процесса участвует одна молекула субстрата. Таким образом лимитирующей стадией изомеризации является отрыв атома водорода от субстрата перегруппированным β-амидоалкильным радикалом.

Стадия мономолекулярной перегруппировки циклического радикала D' в линейный радикал A' не лимитирует процесс и обрыв цепи происходит, главным образом, на амидоалкильных радикалах. Начальная скорость образования амида (АН) хорошо описывается уравнением (40).

$$w_{\text{АН}} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{DH}] \sqrt{k_p [\text{ПТБ}]} \quad (40)$$

Лимитирующей стадией реакции является отрыв атома водорода от субстрата перегруппированным β-амидоалкильным радикалом A'.

В работах [60, 95, 101—103] найдены значения кинетического параметра  $k_3/\sqrt{k_4}$ , характеризующего реакционную способность 1,3-оксазациклопентанов (табл. XIII).

1,3-Оксазациклопентаны в 2—3 раза уступают по реакционной способности в изомеризации 1,3-диоксациклопентанам [95, 106]. Последнее объясняется [95, 101, 103] в рамках представлений о полярных эффектах в радикальных реакциях замещения менее благоприятным сочетанием полярных факторов в переходном состоянии лимитирующей стадии отрыва атома водорода от 1,3-оксазациклопентана относительно нуклеофильным β-амидоалкильным радикалом, чем в случае 1,3-диоксолана.

Таблица XIII

Кинетические параметры гомолитической жидкофазной изомеризации  
1,3-оксазациклопентанов в присутствии ПТБ.  $[DH] = 4,0$  моль/л;  
[ПТБ] = 0,4 моль/л, растворитель — хлорбензол [103]

1,3-Оксазолидин	$w_{Bu}^{130^\circ} \cdot 10^5$ моль/л·сек	$w_{Bu}^{130^\circ} \cdot 10^5$ моль/л·сек	$\nu = \frac{w_{AN}}{w_{Bu} \cdot t_{OH}}$	$k_3/\sqrt{k_4}$ [л/(моль·сек) <sup>0,5</sup> ]					$\frac{A_3}{\sqrt{A_4}} \exp \left( -\frac{E_3-0,5E_4}{RT} \right)$
				120 °C	130 °C	140 °C	150 °C		
3-пропил-	3,9	4,8	1,2	1,3	2,5	3,5	6,0	$10^{5,5} \exp \left( \frac{-14,9}{RT} \right)$	
3-изобутил-	2,8	3,7	1,3	1,3	2,3	4,3	6,0	$10^{5,9} \exp \left( \frac{-15,9}{RT} \right)$	
2-этил-3-пропил-	3,9	6,7	1,7	2,4	3,7	4,0	4,9	$10^{3,8} \exp \left( \frac{-9,2}{RT} \right)$	
2-изопропил-3-пропил-	3,9	2,6	0,7	1,4	1,7	2,1	3,2	$10^{4,1} \exp \left( \frac{-12,9}{RT} \right)$	
3-фенил-5-метил-	3,9	1,5	0,5	0,8	1,0	1,6	2,4	$10^{3,6} \exp \left( \frac{-10,1}{RT} \right)$	
3-этил-	2,5	2,8	1,1	—	2,0	2,7	3,3	$10^{3,8} \exp \left( \frac{-9,2}{RT} \right)$	
3-фенил-	7,1	6,1	0,7	1,0	2,1	2,6	4,2	$10^{3,7} \exp \left( \frac{-10,5}{RT} \right)$	
1,3-диоксолан	2,6	28,1	10,8	4,3	5,9	10,2	15,8	$4,26 \cdot 10^5 \exp \left( \frac{-14,4}{RT} \right)$	
2-метил-1,3-диоксолан	4,5	38,1	8,4	6,0	7,0	8,1	9,6	$4,67 \cdot 10^5 \exp \left( \frac{-5,4}{RT} \right)$	

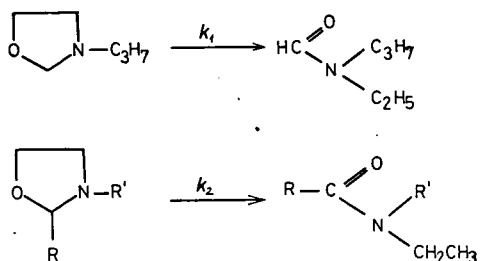
Длина цепи реакции ( $\nu$ ) в изученных условиях не превышает 2, что, по-видимому, связано с высокой константой скорости рекомбинации  $\beta$ -амидоалкильных радикалов.

Из температурной зависимости параметра  $k_3/\sqrt{k_4}$  для ряда 1,3-оксазациклопентанов найдены значения активационных параметров (табл. XIII)  $A_3/\sqrt{A_4}$  и  $E_3-0,5E_4$ . Найденные значения разности  $E_3-0,5E_4$  лежат в пределах 9—15 ккал/моль.

При изучении относительной активности 1,3-оксазациклопентанов в свободнорадикальной изомеризации методом конкурирующих реакций установлено [60, 103] (табл. XIV), что природа и размер заместителя у атома азота незначительно влияет на реакционную способность 1,3-оксазациклопентанов, однако, при значительном увеличении длины алкильного заместителя активность несколько возрастает. Введение алкильного заместителя во второе поло-

Таблица XIV

Относительная активность 1,3-оксазациклоалканов в гомолитической жидкофазной изомеризации [103]



$T = 130^\circ \text{C}$

1,3-Оксазолидин	$k_2/k_1 = k_{\text{отн.}}$	$k_{\text{отн.}}^*$	1,3-Оксазолидин	$k_{\text{отн.}} = k_2/k_1$	$k_{\text{отн.}}^*$
3-пропил-	1,0	1,0	2-этил-3-пропил-	1,5	3,0
3-бутил-	1,0	1,0	2-изопропил-3-пропил-	0,7	1,4
3-изобутил-	0,9	0,9	3-фенил-5-метил-	0,4	0,4
2-изопропил-3-фенил-5-метил-	0,15	0,3	2-гексил-3-пропил-	2,9	5,8
2-фенил-3-пропил-	0,05	0,1	3-(2-октил)-	2,1	2,1
2-этил-3-изобутил-	1,2	2,4	3-бутилтетрагидро-1,3-оксазин	0,1	0,1
2-изопропил-	0,6	1,2			

\* с учетом числа активных атомов водорода

жение гетероцикла увеличивает (с учетом числа активных атомов водорода) активность 1,3-оксазациклопентана. Метильная группа, введенная в пятое положение гетероцикла, снижает его активность, поскольку на лимитирующей стадии цепь ведут менее активные вторичные  $\beta$ -амидоалкильные радикалы. N-Пропил-2-фенил-1,3-оксазациклопентан малоактивен в свободнорадикальной изомеризации. Это, возможно, связано с тем, что образующиеся на первой стадии N-пропил-2-фенил-1,3-оксаза-2-циклопентильные радикалы в изученных условиях достаточно устойчивы, и большая часть их исчезает до перегруппировки в реакциях обрыва цепи. При переходе от пяти- к шестичленному 1,3-оксазациклоалкану происходит уменьшение реакционной способности. Подобная зависимость реакционной способности от размера цикла указывает, что переходное состояние близко к конечным продуктам [107]. Изменение  $sp^3$ -гибридизации C(2)-углеродного атома кольца на  $sp^2$ , происходящее в реакции отрыва атома водорода амидоалкильными радикалами, наименее выгодно для шестичленных циклов [106].

При изучении влияния высокого давления на гомолитическую изомеризацию 1,3-оксазациклопентанов было установлено, что с ростом давления до 10 000 ат скорость образования амидов, а также длина цепи резко уменьшается (табл. XV) [108]. Как следует из работы [108], последнее является следствием того, что мономолекулярная перегруппировка циклических радикалов  $D^{\cdot}$  в линейный  $A^{\cdot}$  характеризуется необычно большим положительным объемным эффектом активации. В результате этого, значительная часть радикалов  $D^{\cdot}$  исчезает в реакциях обрыва до перегруппировки в линейные  $\beta$ -амидоалкильные радикалы  $A^{\cdot}$ , что и обуславливает резкое уменьшение скорости образования амида.

Таблица XV

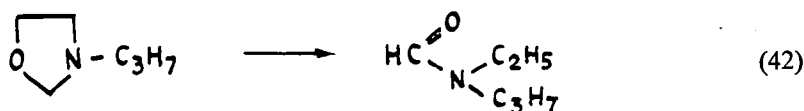
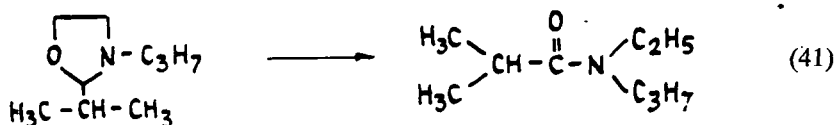
Кинетические параметры гомолитической жидкофазной изомеризации  
1,3-оксазациклопентанов при высоком давлении

Температура — 130 °С [ПТБ] = 0,4 моль/л; растворитель — хлорбензол;  
время реакции — 2 ч [108]

Соединение	Давление, атм.	[Bu <sup>t</sup> OH] моль/л	$w_{Bu^tOH} \cdot 10^5$ моль/л.сек	$k_p \cdot 10^5$ сек <sup>-1</sup>	[АН] моль/л	$w_{АН} \cdot 10^5$ моль/л.сек	$v = \frac{w_{АН}}{w_{Bu^tOH}}$
3-пропил-1,3-оксазолин	1	0,25	3,40	4,25	0,32	4,40	1,3
	2 500	0,12	1,70	2,10	0,03	0,32	0,2
	5 000	0,09	1,25	1,60	0,02	0,26	0,2
	7 500	0,07	0,97	1,20	0,01	0,12	0,1
	10 000*	0,04	0,37	0,50	—	—	—
2-этил-3-пропил-1,3-оксазол	1	0,25	3,5	4,40	0,38	5,35	1,5
	2 500	0,10	1,4	1,80	0,06	0,90	0,6
	5 000	0,08	1,1	1,40	0,01	0,15	0,1
	7 500	0,06	0,9	1,20	0,01	—	—
	10 000*	0,03	0,3	0,40	—	—	—

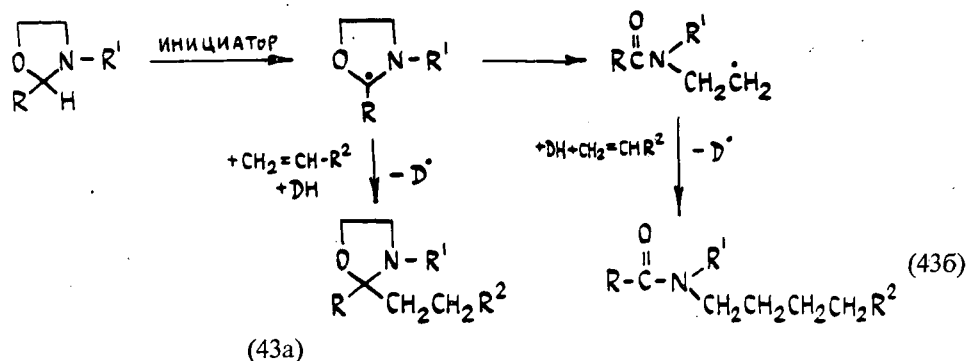
\* Время реакции — 3 ч

При изучении влияния давления на селективность процесса радикальной изомеризации 1,3-оксазациклопентанов методом конкурирующих реакций установлено, что с увеличением давления с 1 ат до 2,5 тыс.атм. выход изобутирамида (41) по сравнению с формамидом (42) возрастает в ~2 раза [60, 109].



Очевидно, с давлением быстрее ускоряется реакция разрыва менее прочной третичной C(2)—H связи перегруппированным  $\beta$ -амидоалкильным радикалом в 2-изопропил-1,3-оксазациклопентане по сравнению со вторичной C(2)—H связью в N-пропилоксазациклопентане. Полученные результаты согласуются с данными работы [110], где на примере линейных ацеталей была показана аналогичная закономерность.

В работах [60, 111, 112] изучены реакции гомолитического присоединения 1,3-оксазациклопентанов к терминальным олефинам. 1,3-Оксазациклопентаны в жидкой фазе в присутствии свободнорадикальных инициаторов гомолитически присоединяются к терминальным олефинам, образуя 2-н.-алкил-1,3-оксазациклопентаны (43а) и N,N-дизамещенные амиды карбоновых кислот (43б).



При температурах 20—50° в основном образуются первые. При повышении температуры до 150° выход продуктов линейного строения возрастает и становится соизмеримым либо преобладающим по сравнению с выходом аддуктов циклического строения. С увеличением длины углеводородной цепи мономера его активность падает, а результате чего выход аддуктов линейного и циклического строения уменьшается (табл. XVI), а выход изомерного амида возрастает. Последнее связано с тем, что при уменьшении активности олефина отношение скоростей конкурирующих реакций отрыва атома водорода радикалом A $\cdot$  и присоединения его по двойной связи возрастает. При прочих равных условиях из 2-алкилзамещенных 1,3-оксазациклопентанов амидов образуется больше. Введение алкильного заместителя во второе положение гетероцикла в большей степени замедляет скорость присоединения третичных 2-алкил-1,3-оксаза-2-циклопентильных радикалов по двойной связи нежели скорость их мономолекулярной перегруппировки. При увеличении давления с 1 по 10 000 атм., при гомолитическом присоединении N-пропил-1,3-оксазациклопентана к гексену-1 селективность образования N-пропил-2-гексилоксазациклопентана по сравнению N-пропил-N-октилформамидом увеличивается  $\sim$  в 2 раза, что, по-видимому, связано со снижением скорости мономолекулярной перегруппировки N-пропил-1,3-оксаза-2-циклопентильных радикалов с ростом давления [60, 108, 109].

В работах [113, 114] показано, что 1,3-оксазациклопентаны и 1,3-диоксазациклопентаны в водной среде под действием окислительно-восстановительной системы Fe(II) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe(III) переходят в N-( $\beta$ -гидроксиэтил)-амиды и моно-

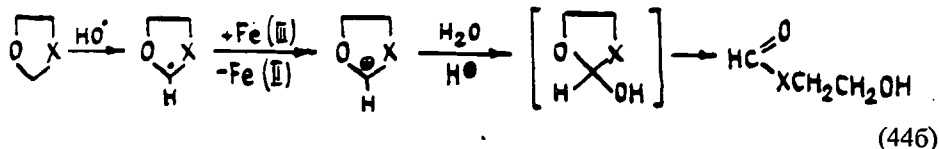
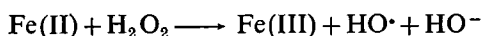
Таблица XVI

Выход продуктов гомолитического присоединения 1,3-оксазациклопентанов к терминальным олефинам

Температура — 150 °С; [DH] = 4,0 моль/л; [ПТБ] = 0,3 моль/л  
[олефин] = 0,5 моль/л; τр = 50 мин. [60, 112]

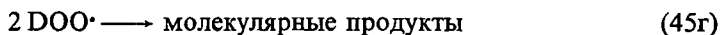
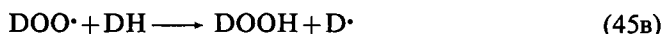
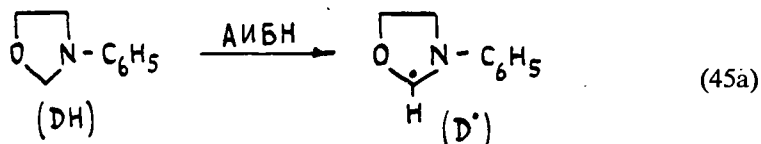
Соединение	Гексен-1			Октен-1		
	Селективность		Суммарный выход продуктов, %	Селективность		Суммарный выход продуктов, %
	циклический продукт присоединения, %	линейный продукт присоединения, %		циклический продукт присоединения, %	линейный продукт присоединения, %	
3-пропил-1,3-оксазолидин	47,0	52,0	99	36,0	36,0	72
3-изобутил-1,3-оксазолидин	41,5	43,5	85	53,0	22,8	75
2-этил-3-пропил-1,3-оксазолидин	8,5	89,5	98	1,5	90,5	92

эфирь этиленгликоля, соответственно. Их образование представляют [113, 114] схемами (44а) и (44б).



Реакция протекает через стадию одноэлектронного окисления 1,3-оксагетеро-2-циклоалкильных радикалов до соответствующих карбокатионов, которые взаимодействуя со средой (H<sub>2</sub>O) дают лабильные 2-гидрокси-1,3-оксагетероциклоалканы. Последние мономолекулярно переходят в соответствующие гидроксиэтиламиды или моноэфиры этиленгликоля.

В работе [115] изучено инициированное окисление N-фенил-1,3-оксазациклопентана молекулярным кислородом. Авторами установлено, что N-фенил-1,3-оксазациклопентан окисляется кислородом по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепей (45а)—(45г).



Перекисные радикалы преимущественно атакуют C(2)—H-связь, смежную с двумя гетероатомами.

Активность N-фенил-1,3-оксазациклопентана в окислении молекулярным кислородом выше, чем у 1,3-диоксациклопентанов [116] и близка к активности третичных алифатических аминов [117—119].

#### Литература

- [1] Bergmann, E. D.: Chem. Rev. **53**, 309 (1953); Bergmann, E. D., H. Resnick: J. Chem. Soc. **1956**, 1662.
- [2] Stereochemistry of heterocyclic compounds (Ed. Armarego, W. L. F.), Wiley, New York—London—Sidney—Tokyo, 1977. Part 2, 276, 287.
- [3] Heterocyclic compounds (Ed. Elderfield, R. C.), Wiley, New York, Chapman and Hall, London, 1957. **5**, 39, 6, 541.
- [4] Knorr, L., H. Matthes: Chem. Ber. **34**, 3484 (1901).
- [5] Kohn, M.: Monatsh. Chem. **25**, 817, 850 (1904); **26**, 951 (1905); **28**, 423 (1907).
- [6] Fernander, J., S. A. Terol, J. Robbe, J. Chapat, R. Granger, L. Andrien, M. Fatome, H. Sentenac-Roumanou: Trav. Soc. Pharm. Montpellier **38**, 147 (1978).
- [7] Туляганов, С. Р., С. А. Хасанов: Узбекский хим. журнал **10**, 32 (1966).
- [8] Туляганов, С. Р., А. В. Якубов, А. Султанкулов: Узбекский хим. журнал **14**, 45 (1970).
- [9] Laurent, P. A., R. C. Ferreira de Almeida: Bull. Soc. Chim. France **1967**, 570.
- [10] Soliman, S. A., H. Abdine, S. El-Nenaey: Aust. J. Chem. **28**, 49 (1975).
- [11] Soliman, S. A.: Can. J. Pharm. Sci. **8**, 132 (1973).
- [12] Beckett, A. H., G. R. Jones: Tetrahedron **33**, 3313 (1977).
- [13] Neelakantan, L.: J. Org. Chem. **36**, 2256 (1971).
- [14] Бойко, И. П., Ю. Ф. Малина, О. И. Жук, Ю. Ю. Самитов, Б. В. Унковский: Ж. Орг. Хим. **12**, 80 (1976).
- [15] Казанцев, Ю. Е.: Канд. дисс., Москва, 1970.
- [16] Бойко, И. П., О. И. Жук, Ю. Ф. Малина, Ю. Ю. Самитов, Б. В. Унковский: Ж. Орг. Хим. **12**, 2107 (1976).
- [17] Латыпова, Ф. Н., Ю. Ф. Малина, Б. В. Унковский: «Химия и технология органических производств», Межвуз. темат. сб., МИХМ-МИТХТ, **9**, вып. 2, 3 (1979).
- [18] Алимурзоев, Ф. А., А. У. Степанянц, Ф. Н. Латыпова, Б. В. Унковский: Деп. в ОНИИ-ТЭХин., Черкассы, № 3084/79.
- [19] Бойко, И. П., Ю. Е. Казанцев, Ю. Ф. Малина, О. И. Жук, Ю. Ю. Самитов, Б. В. Унковский: Хим. гетероцикл. соед. **1973**, 467.
- [20] Казанцев, Ю. Е., И. П. Бойко, Ю. Ф. Малина, О. И. Жук, Ю. Ю. Самитов, Б. В. Унковский: Ж. Орг. Хим. **9**, 2597 (1973).
- [21] Laurent, P. A.: Compt. Rend. **261**, 1323 (1965); Chem. Abstr. **63**, 14841 (1965).
- [22] Гафаров, А. Н., Л. Н. Пунегова, Э. И. Логинова, С. С. Новиков, Н. К. Титов: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1978**, 2189.
- [23] Horii, Z., T. Inoi, S. W. Kim, Y. Tamura, A. Suzuki, H. Matsumoto: Chem. Pharm. Bull. **13**, 1151 (1965).
- [24] Eckstein, Z., P. Gluzinski, W. Hofman, T. Urbanski: J. Chem. Soc. **1961**, 489.
- [25] Hambermehl, G.: Chem. Ber. **96**, 2029 (1963).
- [26] Watanabe, W. H., L. E. Conlon: J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2825 (1957).
- [27] Сейткасымов, Ж., С. Р. Туляганов: Деп. № 3543/71, Ташкент (Редколлегия узб. хим. журнала), Р. Ж. Хим. **1972**, 9, Ж431.
- [28] Le Rouzic, A., M. Kerfanto: Compt. Rend., Ser. C, **276**, 531 (1973).
- [29] Senkus, M.: U. S. pat. 2,447,822; Chem. Abstr. **43**, 1068g (1949).
- [30] Eckstein, Z., P. Gluzinski, T. Urbanski: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **12**, 623 (1964).
- [31] Eckstein, Z., P. Gluzinski, E. Grochowski, M. Mordarski, T. Urbanski: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **10**, 331 (1962).
- [32] Eckstein, Z., P. Gluzinski, W. Hofman, T. Urbanski: J. Chem. Soc. **1961**, 489.
- [33] Hartough, H. D., J. J. Dickert, S. L. Meisel: U. S. pat. 2,647,117, Chem. Abstr. **48**, 8265c (1954); U. S. pat. 2,647,118; Chem. Abstr. **48**, 7645c (1954).
- [34] Schmidle, C. J., R. C. Mansfield: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5698 (1955).
- [35] Schmidle, C. J., R. C. Mansfield: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 425 (1956).

- [36] *Quelet, R., A. M. Touzin*: Ann. Chim. **11**, 107 (1966).
- [37] *Doughty, J. B., C. L. Lazzell, A. R. Collett*: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2866 (1950).
- [38] *Oda, R., M. Okano, S. Tokiura, A. Miyasu*: Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 1216 (1962).
- [39] *Meyers, A. I., A. Nabeya, H. W. Adickes, I. R. Politzer, G. R. Malone, A. C. Kovelesky, R. L. Nolen, R. C. Porroy*: J. Org. Chem. **38**, 36 (1973).
- [40] *Meyers, A. I., A. Nabeya*: J. C. S., Chem. Commun. **1967**, 1163.
- [41] *Baum, A. A., L. A. Karnischky*: J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3072 (1973).
- [42] *Cook, M. J., R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, M. M. Manas, A. C. Richards, A. J. Sparrow, D. L. Trepanier*: J. C. S., Perkin II **1973**, 325.
- [43] *Jones, R. A. Y., A. R. Katritzky, D. L. Trepanier*: J. Chem. Soc. (B) **1971**, 1300.
- [44] *Jones, R. A. Y., A. R. Katritzky, A. C. Richards, S. Saba, A. J. Sparrow, D. L. Trepanier*: J. C. S., Chem. Commun. **1972**, 673.
- [45] *Urbanski, T., D. Gurne, R. Kolinski, H. Piotrowska, A. Jonczyk, B. Serafin, M. Szretter-Szmid, M. Witanowski*: Nitro Compds., Proc. Intern. Symp., Warsaw, 1963, 195 (pub.1964); Chem. Abstr. **63**, 16186e (1965).
- [46] *Урбанский, Т.*: ЖВХО им. Менделеева **7**, 396 (1962).
- [47] *Cookson, R. C., T. A. Crabb*: Tetrahedron **24**, 2385 (1968).
- [48] *Allingham, Y., R. C. Cookson, T. A. Crabb, S. Vary*: Tetrahedron **24**, 4625 (1968).
- [49] *Riddell, F. G., J. M. Lehn*: J. Chem. Soc. (B) **1968**, 1224.
- [50] *Anteunis, M., G. Swaelens, J. Gelan*: Tetrahedron **27**, 1917 (1971).
- [51] *Halls, P. J., R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, M. Snarey, D. L. Trepanier*: J. Chem. Soc. (B) **1971**, 1320.
- [52] *Ferguson, I. J., A. R. Katritzky, D. M. Read*: J. C. S., Perkin II **1977**, 818.
- [53] *Laurent, P. A.*: Bull. Soc. Chim. France **1967**, 571.
- [54] *Самитов, Ю. Ю., Б. В. Унковский, И. П. Бойко, О. И. Жук, Ю. Ф. Малина*: Ж. Орг. Хим. **9**, 193 (1973).
- [55] *Самитов, Ю. Ю., О. И. Жук, Б. В. Унковский, И. П. Бойко, Ю. Ф. Малина*: Ж. Орг. Хим. **9**, 201 (1973).
- [56] *Самитов, Ю. Ю., О. И. Жук, И. П. Бойко, Б. В. Унковский, Ю. Ф. Малина*: Ж. Орг. Хим. **10**, 1283 (1974).
- [57] *Бойко, И. П., О. И. Жук, Ю. Ф. Малина, Ю. Ю. Самитов, Б. В. Унковский*: Ж. Орг. Хим. **11**, 612 (1975).
- [58] *Ferguson, I. J., A. R. Katritzky, D. M. Read*: J. C. S., Chem. Commun. **1975**, 255.
- [59] *Booth, H., R. U. Lemieux*: Can. J. Chem. **49**, 777 (1971).
- [60] *Латинова, А. А.*: Канд. дисс. Уфа, 1980.
- [61] *Алимирзоев, Ф. А., А. У. Степанянц, Ф. Н. Латыпова, Б. В. Унковский*: Деп. в ОНИ-ИТЭХим., Черкассы, № 3093/79.
- [62] *Данилова, О. И., Ю. Ю. Самитов, И. П. Бойко, Б. В. Унковский, Ю. Ф. Малина, Ф. Н. Латыпова, Т. О. Бордюкова*: II Всесоюзная конференция по химии гетероциклических соединений. Рига, 1979. Тезисы докладов, с. 182.
- [63] *Lehn, J. M., P. Linscheid, F. G. Riddell*: Bull. Soc. Chim. France **1968**, 1172.
- [64] *Blackburne, I. D., R. P. Duke, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record*: J. C. S., Perkin II **1973**, 332.
- [65] *Anteunis, M. J. O., D. Tavernier, F. Borremans*: Heterocycles **4**, 293 (1976).
- [66] *Hotokka, M., P. Pyykkö*: J. Mol. Struct. **51**, 133 (1979).
- [67] *Crabb, T. A., M. J. Hall, R. O. Williams*: Tetrahedron **29**, 3389 (1973).
- [68] *Алимирзоев, Ф. А., А. А. Латинова, В. В. Зорин, А. У. Степанянц, В. П. Лезина, Ф. Н. Латыпова, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. Прикл. Хим. **53**, 911 (1980).
- [69] *Drefahl, G., H. H. Hörhold*: Chem. Ber. **94**, 1657 (1961).
- [70] *Bergmann, E. D., D. Lavie, S. Pinchas*: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5662 (1951).
- [71] *Senkus, M.*: U. S. pat. 2,474,792; Chem. Abstr. **44**, 1131f (1950).
- [72] *Senkus, M.*: U. S. pat. 2,550,646; Chem. Abstr. **45**, 8038d (1951).
- [73] *Nace, H. R., E. P. Goldberg*: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3646 (1953).
- [74] *Carlsson, S.*: Swed. pat. 132,772; Chem. Abstr. **46**, 6671a (1952).
- [75] *Stühmer, W., W. Heinich*: Chem. Ber. **84**, 224 (1951).
- [76] *Soulal, M. J., E. A. Twamley*: Brit. pat. 1,444,552; Chem. Abstr. **86**, 9366k (1977).
- [77] *Ito, K., H. Oba, M. Sekiya*: Chem. Pharm. Bull. **20**, 2112 (1972).
- [78] *Ficini, J., H. Normant*: Bull. Soc. Chim. France **1957**, 1454.
- [79] *Senkus, M.*: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1515 (1945).
- [80] *Brit. pat. 1,441,749*; Chem. Abstr. **86**, 4929h (1977).



- [81] Fife, T. H., L. Hagopian: J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1007 (1968).
- [82] Croxall, W. J., J. H. Mellema: U. S. Pat. 2,960,508; Chem. Abstr. **55**, 14482c (1961).
- [83] Brit. pat. 889,303; Chem. Abstr. **58**, 1347a (1963).
- [84] Гаваров, А. Н., А. Н. Пунегова, Г. А. Марченко, Э. И. Логинова, С. С. Новиков: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1980**, 405.
- [85] Kotani, R., T. Kuroda, T. Isozaki, S. Sumoto: Tetrahedron **25**, 4743 (1969).
- [86] Дашкевич, Л. Б., Ф. Г. Шенель: Хим. гетероцикл. соед. **1965**, 654.
- [87] Kalm, M. J.: J. Org. Chem. **25**, 1929 (1960).
- [88] Кухарев, Б. Ф., А. С. Атавин: Хим. гетероцикл. соед. **1973**, 1580.
- [89] Okano, M., A. Miyasu, H. Hamada, R. Oda: Kobunshi Kagaku **20**, 557 (1963); Chem. Abstr. **60**, 14617e (1964).
- [90] Griengl, H., A. Bleikolm: Tetrahedron Letters **1975**, 2565.
- [91] Griengl, H., A. Bleikolm, W. Grubbauer, H. Söllradl: Ann. Chem. **1979**, 392.
- [92] Griengl, H., A. Bleikolm: Ann. Chem. **1976**, 1783.
- [93] Зорин, В. В., С. С. Злотский, А. В. Ильясов, Д. Л. Рахманкулов: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1976**, 2097.
- [94] Зорин, В. В., С. С. Злотский, А. В. Ильясов, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **13**, 2430 (1977).
- [95] Зорин, В. В.: Канд. дисс., Уфа, 1977.
- [96] Зорин, В. В., С. С. Злотский, В. Ф. Шувалов, А. П. Моравский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **15**, 178 (1979).
- [97] Лапшова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1980**, 1197.
- [98] Зорин, В. В., С. С. Злотский, В. Ф. Шувалов, А. П. Моравский, Д. Л. Рахманкулов, Я. М. Паушкин: Докл. АН СССР **236**, 106 (1977).
- [99] Зорин, В. В., У. Б. Имашев, С. С. Злотский, С. М. Калашников, Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР **246**, 1144 (1979).
- [100] Латыпова, Ф. Н., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов, Б. В. Унковский: Ж. Орг. Хим. **12**, 1369 (1976).
- [101] Зорин, В. В., С. С. Злотский, Ф. Н. Латыпова, Д. Л. Рахманкулов, Б. В. Унковский: Ж. Прикл. Хим. **49**, 2681 (1976).
- [102] Зорин, В. В., С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Прикл. Хим. **52**, 447 (1979).
- [103] Лапшова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **16**, 365 (1980).
- [104] Лапшова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: III Симпозиум по химии и технологии гетероциклических соединений горючих ископаемых. Донецк, 1978. Тезисы докладов, с. 71.
- [105] Лапшова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: Всесоюзная научно-техническая конференция по проблеме замены пищевого и растительного сырья на нефтехимические продукты в лакокрасочной промышленности. Уфа, УНИ, 1978. Тезисы докладов, с. 45.
- [106] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский: Хим. гетероцикл. соед. **1977**, 1011.
- [107] Рюхардт, Х.: Успехи химии **47**, 2014 (1978).
- [108] Лапшова, А. А., Г. А. Сташина, В. В. Зорин, С. С. Злотский, В. М. Жулин, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **16**, 1251 (1980).
- [109] Зорин, В. В.: Научно-техническая конференция по химии и технологии кислородсодержащих соединений. Уфа, 1979. Тезисы докладов, с. 7.
- [110] Имашев, У. Б., В. В. Зорин, С. М. Калашников, С. С. Злотский, В. М. Жулин, Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР **242**, 140 (1978).
- [111] Лапшова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **15**, 2227 (1979).
- [112] Лапшова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Р. А. Караханов: II Всесоюзная конференция по химии гетероциклических соединений. Рига, 1979. Тезисы докладов, с. 166.
- [113] Лапшова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: I Всесоюзная конференция по металлоорганической химии. Москва, 1979. Тезисы докладов, Часть II, с. 279.
- [114] Лапшова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **16**, 1341 (1980).
- [115] Латыпова, Ф. Н., А. Л. Александров, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1979**, 951.

- [116] Агишева, С. А., А. Л. Александров, В. С. Мартемьянов, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Нефтехимия 15, 742 (1975).  
[117] Ковтун, Г. А., А. Л. Александров: Изв. АН СССР, Сер. хим. 1974, 1274.  
[118] Плисс, Е. М., А. Л. Александров, М. М. Могилевич: Изв. АН СССР, Сер. хим. 1976, 2823.  
[119] Бахтуридзе, Г. Ш., А. Л. Александров, И. Л. Эдилашвили: Изв. АН СССР, Сер. хим. 1979, 515.

#### RESULTS IN THE CHEMISTRY OF 1,3-OXAZACYCLOALKANES

*F. N. Latypova, V. V. Zorin, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov,  
M. Bartók and Á. Molnár*

The synthesis, structure and properties of the 5- and 6-membered 1,3-oxazacycloalkanes are reviewed. A summary is given of the regularities of their formation from aminoalcohols and carbonyl compounds, from unsaturated compounds, primary amines and formaldehyde and from other compounds. The stereochemistry of the 1,3-oxazacycloalkanes is also discussed on the basis of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy results. Their homogeneous and heterogeneous ring-opening transformations in the liquid phase are surveyed.

# KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION OF D(+) GLUCOSE BY POTASSIUM PERMANGANATE

By

P. N. PANDE, H. L. GUPTA, SURESH C. AMETA and T. C. SHARMA

School of Studies in Chemistry, Vikram University Ujjain (M.P.), 456 010 India

(Received 6<sup>th</sup> October, 1980)

The kinetics of oxidation of D(+) glucose by potassium permanganate has been studied in aqueous phosphoric acid solution. The reaction has been found to obey first order kinetics in substrate and in oxidant, both. Various hypotheses for the mechanism of acid catalysis have been tested. The energy and entropy of activation have been determined as 11.4 and 13.4 kcal/mole and  $-29.3$  and  $-24.1$  e.u. for the two stages of the reaction, respectively. A mechanism consistent with the experimental data has been proposed.

Potassium permanganate has been known as a versatile oxidising agent and the kinetics of oxidation of various organic substrates have been studied by earlier workers [1—4]. However, careful survey of the literature reveals that oxidation of aldohexoses by potassium permanganate has received little attention [5]. The present paper deals with the kinetic study of the oxidation of D(+) glucose by permanganate.

## *Experimental*

### *Reagents*

D(+) glucose, potassium permanganate and other chemicals used were of S.M. 'GR' grade. Doubly distilled water was used to prepare all solutions. The reaction vessels were coated with black paint to exclude any photochemical effect. Potassium permanganate solution was prepared by the method of Vogel [6].

### *Kinetic Measurements*

The requisite amount of D(+) glucose and phosphoric acid were taken in the reaction flask and kept in a thermostat at the desired temperature within the range of  $\pm 0.1$  °C. The flask of potassium permanganate was also kept in the thermostat. Requisite volume of permanganate was then rapidly mixed. The kinetics of the reaction was followed by estimating unreacted permanganate iodometrically.

## Results and discussion

### Dependence on oxidant concentration

The reaction was studied at different temperatures and concentrations of substrate, oxidant and phosphoric acid. It was observed that at constant concentration of substrate and phosphoric acid, the value of pseudo-first order rate constant is not affected by the change in concentration of the oxidant, hence, the order with respect to oxidant is unity.

### Dependence on substrate concentration

The plot of rate constant against concentration of D(+) glucose gives a straight line not passing through origin, thus showing that the order of reaction with respect to substrate is one and also that, there is a kinetic evidence for the intermediate complex formation between substrate and permanganate [7]. The results are summarised below in Table I.

Table I  
Variation of rate with concentration of D(+) glucose  
[KMnO<sub>4</sub>] =  $6.66 \times 10^{-4}$  M      [Phosphoric Acid] = 2.50 M  
Temperature = 30 °C

[D(+) glucose] $\times 10^3$ M	$k_1 \times 10^2$ min. <sup>-1</sup>	$k_2 \times 10^2$ min. <sup>-1</sup>
4.00	1.37	0.67
5.00	1.52	0.85
6.66	2.05	1.08
10.00	2.85	1.50
20.00	5.12	2.66

### Dependence on acid concentration

Increase in phosphoric acid concentration also increase the rate of oxidation of D(+) glucose. HMnO<sub>4</sub> is considered as the active oxidising species in this case based on the fact that the rate of oxidation is directly proportional to the substrate concentration indicating that HMnO<sub>4</sub> oxidises the substrate directly [8].

Further in an attempt to correlate the rate of oxidation with acid concentration, various hypotheses for the mechanism of acid catalysis were tested. In this case, either of two Zucker — Hammett plots [9], are linear, indicating that reaction is acid catalysed, but however, no straight line of these plots in the present case, produces the ideal slope of unity. In view of these departure of ideal slope values from unity, applicability of Bunnett's hypothesis [10] and Bunnett Olsen l.f.e.r. [11] were tested. The values of  $-H_0$  and  $\log a_{H_2O}$ , corresponding to given acid concentration have been taken from PAUL and LONG [12] and BUNNETT [13], respectively.

The values of Bunnett parameters  $\omega$  and  $\Phi$  were found to be  $-2.08$  and  $-0.22$  for first stage and  $+5.36$  and  $+0.57$  for second stage, respectively.

## Activation parameters

The reaction was studied at different temperatures to evaluate activation parameters. The results are summarised in Table II.

Table II

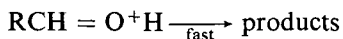
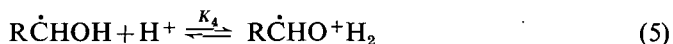
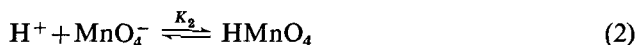
Activation parameters  
 [D(+) glucose] =  $6.66 \times 10^{-3}$  M      [Phosphoric Acid] = 2.5 M  
 [KMnO<sub>4</sub>] =  $6.66 \times 10^{-4}$  M

Stage	Temp. coeff.	$\Delta E^\ddagger$ kcal/mole	$\Delta S^\ddagger$ cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\frac{pZ}{\text{litres mole}^{-1}\text{min.}^{-1}}$
First	2.00	11.4	-29.3	$3.93 \times 10^6$
Second	2.00	13.4	-24.1	$5.38 \times 10^7$

Primary salt effect was not observed, but a linear plot of  $\log k$  against ionic strength was obtained at higher concentration of added neutral salts. This indicates that the reaction involves both the neutral species or a neutral molecule and an ion in the rate determining step.

Stoichiometry of the reaction was also studied. It was observed that two equivalents of permanganate were consumed by one equivalent of D(+) glucose. Carbon dioxide has been detected by usual lime water method. Formic acid and formaldehyde were detected as the reaction products [14]. The induced reduction of mercuric chloride by the reaction mixture indicates the participation of free radicals [15].

The information gained from the experimental data leads to the following probable mechanism, which explains the observed results very well. In the following treatment 'S' stands for the substrate.



Rate expression for this mechanism has been developed as

$$-\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = K_s[S][MnO_4^-] + K'_s[S][MnO_4^-] \quad (8)$$

$$\text{where } k_s = \frac{k_1 K_1 K_2 K_3 [H^+]^2}{1 + K_2 [H^+]} \quad \text{and} \quad k'_s = \frac{k_2 K_2 K_4 [H_2O] [H^+]^2}{1 + K_2 [H^+]}$$

## References

- [1] *Ladbury, J. W., C. F. Cullis*: Chem. Rev. **58**, 403 (1958).
- [2] *Waters, W. A.*: Quart. Rev. **12**, 277 (1958).
- [3] *Carrington, A., M. C. R. Symons*: Chem. Rev. **63**, 443 (1963).
- [4] *Stewart, R.*: "Oxidation in Organic Chemistry", ed. by K. B. Wiberg, Academic Press, New York (1965), A, p. 1-68.
- [5] *Stroch, H. et al.*: Z. Chem. **5**, 459 (1960).
- [6] *Vogel, H.*: "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" Longman Green, London (1964), p. 282.
- [7] *Mehrotra, R. N.*: J. Chem. Soc. (B), 1123 (1968).
- [8] *Bakore, G. V., R. Dayal, P. Nath*: Z. Phys. Chem. (Leipzig) **227**, 19 (1964).
- [9] *Zucker, L., L. P. Hammett*: J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2791 (1939).
- [10] *Bunnett, J. F.*: J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4968 (1961).
- [11] *Bunnett, J. F., F. P. Olsen*: Can. J. Chem. **44**, 1899, 1917 (1966).
- [12] *Paul, M. A., F. A. Long*: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1 (1957).
- [13] *Bunnett, J. F.*: J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4956 (1961).
- [14] *Feigl, F.*: "Spot Tests in Organic Analysis", Elsevier Publ. Co. N. Y. (1956), p. 210.
- [15] *Drummond, A. Y., W. A. Waters*: J. Chem. Soc. 2836 (1953).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ D(+) ГЛЮКОЗЫ  
ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ

П. Н. Панде, Х. Л. Гупта, Шуреш Ц. Амета и Т. Ц. Шарма

Изучено окисление D(+) глюкозы перманганатом калия в водных растворах фосфорной кислоты. Найдено, что реакция первого порядка как относительно субстрата, так и окислителя. Рассмотрены различные гипотезы для механизма кислотного катализа. Рассчитаны энергия и энтропия активации, соответственно для двух стадий равны: 11,4, 13,4 ккал/моль и  $-29,3$ ,  $-24,1$  энтропийных единиц. Предложен механизм, согласующийся с экспериментальными данными.

# THE EFFECTS OF SORPTIVE SURFACE MODIFICATION ON THE SEDIMENTATION AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SUSPENSIONS OF ALUMINIUM OXIDE IN ORGANIC MEDIA

By

A. A. ABD-EL-HAKIM, J. BALÁZS and F. SZÁNTÓ

Institute of Colloid Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received May 27, 1981)

Products were prepared from anhydrous aluminium oxide organophilized to various extents with an aqueous solution of ammonium methacrylate. The degrees of surface modification were selected on the basis of the results of preliminary sorption and sedimentation studies. An investigation was made of the effects of sorbed ammonium methacrylate on the sedimentation and rheological properties of aluminium oxide suspensions in an organic medium. Comparative examinations were performed in connection with the effects of methacrylic acid dissolved in the dispersion medium and of sorptive surface modification prior to the suspension process. Correlations were established between the results of the sorption, sedimentation and rheological investigations.

## Introduction

It is a fundamental problem in several branches of industry (primarily the varnish, paint and plastics industries) that stable suspensions must be prepared from fillers and inorganic pigments with polar surfaces in dispersion media that are much less polar or even apolar. The interaction between the disperse phase and the dispersion medium is of determining importance from the aspect of the dispersion process and the properties of the dispersion. This is essentially indicated by the Ostwald—Buzágh continuity theory [1], which in its general form emphasizes that the more continuous the transition that develops on the solid — liquid interface, and the more harmonically the particle (together with its adsorption layer) fits into the structure of the dispersion medium, the more stable the dispersion will be, the smaller the adhesion forces, and the more favourable the practically-important properties of paint suspensions and filled polymer systems [2].

The harmonic fitting-in of the disperse phase into the dispersion medium may be promoted by regulating the lyophilicity of the surface. The lyophilicity is generally influenced with wetting agents (tensides) dissolved in the dispersion medium. However, the use of wetting agents may also lead to disadvantageous side-effects [3]. In the course of their sorption they are distributed between the solid surface and the solution, and thus the dissolved tenside considerably impairs the properties of films formed from the suspension. This deleterious effect can be eliminated by the systematic lyophilization (organophilization) of the surface of the particles of the disperse phase by the chemisorption of tensides before the suspension process [3—6].

Thermodynamically well-defined quantitative data for characterization of the lyophilicity of the surface are provided by the wetting heat values measured with an immersion microcalorimeter [7—9]. Conclusions regarding the interaction between the pigment surface and the tenside can be drawn from adsorption, sedimentation and rheological investigations [3, 5—7, 10, 11]. At the same time, liquid mixture adsorption studies give a possibility for the quantitative determination of the size of the solid surface, as well as its hydrophilic-hydrophobic mosaic structure [12—14]. In a simple case the adhesion between the particles can be measured directly, while in general conclusions in this respect can be drawn from the sediment volume and the sedimentation rate [15—17].

The lyophilicity of the surfaces of the pigment and filler particles is modified by the sorption not only of tensides, but also of monomers capable of polymerization, oligomers and polymers. Many authors have made detailed studies of the effects of such solid substances on the kinetics of polymerization [18—20] and on the properties of filled polymer systems [21]. Substantially fewer data are available, however, in connection with the effects of sorbed monomer-type substances on the stability, sedimentation and rheological properties of suspensions in organic media [22, 23].

### *Experimental*

*Materials.* Anhydrous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of the highest analytical purity (Reanal) was used. Its specific surface area, measured by the BET method in an atmosphere of nitrogen, was  $16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ . This specific surface area value did not change essentially as a consequence of the surface modification (organophilization). The dispersion medium was benzene of the highest analytical purity, or paraffin oil satisfying pharmacopoeia standards. As wetting agent and for organophilization, use was made of analytically pure methacrylic acid (Fluka), and of ammonium methacrylate prepared in the laboratory from methacrylic acid and ammonium hydroxide solution.

*Methods.* Surface modification of the aluminium oxide to various extents was carried out in a 10% benzene suspension, with a 0.1% solution of methacrylic acid in benzene. With a view to avoiding the disturbing effect of the water bound on the surface [24], before the suspension process the aluminium oxide was dried to weight constancy at  $105^\circ\text{C}$  in a vacuum drying oven. The benzene was freed from water with metallic sodium.

In the organophilization with ammonium methacrylate, a 10% aqueous suspension of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was prepared; then, to the accompaniment of intensive stirring, ammonium methacrylate in a quantity equivalent to the methacrylic acid was added in the form of a 0.1% aqueous solution. After the adsorption equilibrium had been established (48 hours proved sufficient for this in both cases), the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was separated from the equilibrium solution by centrifugation and then washed several times with the solvent. The washings were mixed with the equilibrium solution. The organophilized samples were dried to weight constancy at  $60^\circ\text{C}$  in a vacuum drying oven, powdered, and then passed through a DIN-30 sieve.

The rheological examinations were made with a Haake rotary viscosimeter. The shear gradient was varied in 10 stages, in the interval  $2.7\text{--}441 \text{ sec}^{-1}$ . The suspensions for the rheological measurements were prepared in an Erweka rotatable homogenizer fitted with a closed agate vessel. In every case the suspension concentration was 62 mass%.



### Results and Discussion

A detailed account was given earlier [6] of the effects of tensides dissolved in the dispersion medium, and of organophilization of the disperse phase prior to the suspension process, on the sedimentation and rheological properties of suspensions in organic media. A report is now presented of experimental results relating to studies comparing suspensions in an organic medium of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrophilized with methacrylic acid dissolved in the dispersion medium, and suspensions in an organic medium of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  previously organophilized with ammonium methacrylate.

The effects of the quantity of sorbed methacrylic acid or ammonium on the rate of sedimentation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions in a benzene medium are illustrated in Fig. 1. The Fig. 1 reveals that hydrophilic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sediments out relatively quickly in pure benzene, with a sharp interface. On the action of a small amount of methacrylic acid, this rate is enhanced a little, presumably as a result of the transitional coagulating effect of the very small water content of the methacrylic acid. A larger quantity of methacrylic acid behaves as a markedly surface-active substance, and accordingly the sedimentation rate decreases rapidly; then, as a consequence of the development of an adsorption layer with reverse orientation, it increases once more. An essentially simpler variation can be observed between the sedimentation rate and the adsorbed quantity, if the surface of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is organophilized with an aqueous solution of ammonium methacrylate and the treated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is then suspended in pure benzene. In this case the sedimentation rate falls progressively as the amount of ammonium methacrylate adsorbed increases.

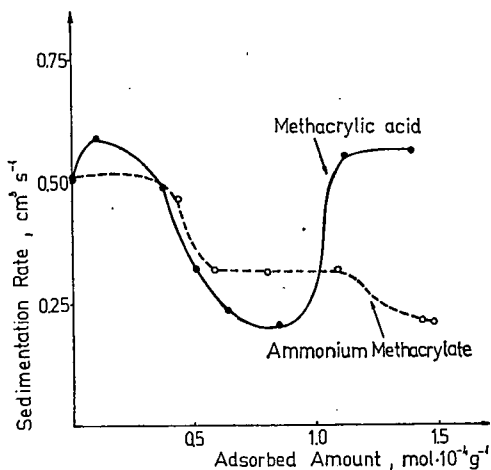


Fig. 1. Effects of surface modification on rate of sedimentation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions in benzene medium

Interpretation of the phenomena is facilitated if we examine the similarities and differences for methacrylate adsorption from the organic medium. The adsorption-desorption isotherms of methacrylic acid and ammonium methacrylate are shown in Fig. 2.

It may be stated on the basis of Fig. 2 that in the first short section of the isotherms the equilibrium concentration is zero, and hence irreversible sorption may be assumed. The isotherms are two-stage isotherms characteristic of the sorption of tenside-type substances, and in both cases the sorbed quantity is comprised of parts bound by chemical and physical binding forces. After the inclined section of the isotherms, the specific adsorbed quantities before and after the desorption progressively diverge. In accordance with our earlier experience [3, 5], following the irreversible, chemisorption section, in a linearized plot the adsorption isotherm can be divided into two parts (Fig. 3). In the first section of the linearized isotherm

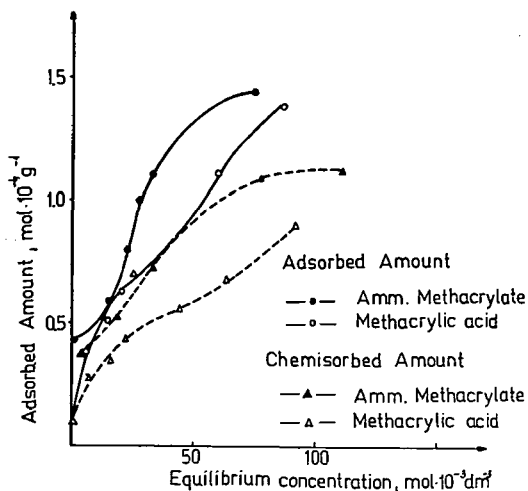


Fig. 2. Adsorption isotherms

the adsorption is partly reversible, while in the second section it is completely reversible.

Figures 2 and 3 strikingly reveal that, at more elevated equilibrium concentration, the quantity of methacrylic acid sorbed from benzene (in contrast with the adsorption of stearic acid or ammonium stearate [6]) is greater than the amount of ammonium methacrylate sorbed from water. This may be correlated with the fact that methacrylic acid adsorbed from benzene causes greater decreases in the adhesion and sedimentation rate, and also with the fact that in this case a marked reaggregation process can be observed at higher methacrylic acid

quantities, due to the development of an adsorption layer with reverse orientation.

The rheological measurement data can be discussed in good agreement with the results of the adsorption investigations. The extent of the organophilization of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  used in the rheological examinations, and the amount of methacrylic acid dissolved in the paraffin oil dispersion medium, were determined from the characteristic points of the adsorption-desorption isotherms. In the course of the rheological examinations, the variation of the nature of the dispersion medium (benzene or paraffin oil) was made necessary by the desired increase in the reproducibility of the measurements and the decrease in their relative error.

It was demonstrated by comparative studies that the changed parameters result in changes in a similar direction when benzene is used as dispersion medium.

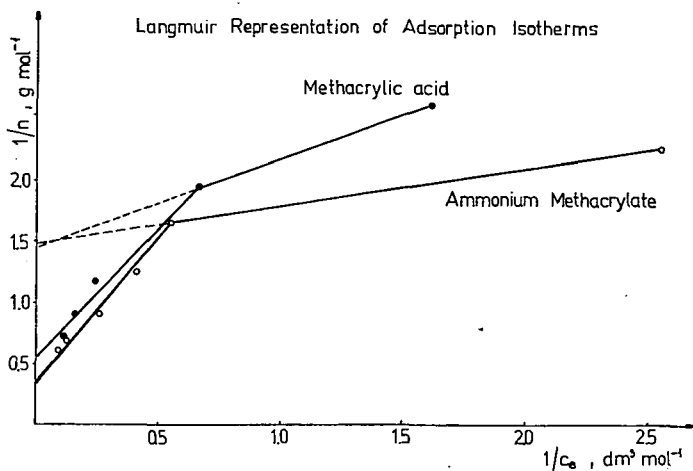


Fig. 3.

The paraffin oil suspensions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface-treated with methacrylic acid dissolved in paraffin oil during the suspension process, or organophilized with an aqueous ammonium methacrylate solution before the suspension process, are characteristic plastic systems. The equilibrium flow curves exhibit a comparatively high yield value and plastic viscosity; appreciable thixotropy is displayed by the hydrophilic and the surface-treated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions. Instead of a detailed account of the flow curves, in Figs. 4 and 5 the variations in the plastic viscosity and Bingham yield values, calculated from the final linear section of the curves, are depicted as functions of the quantities of adsorbed methacrylic acid or ammonium methacrylate.

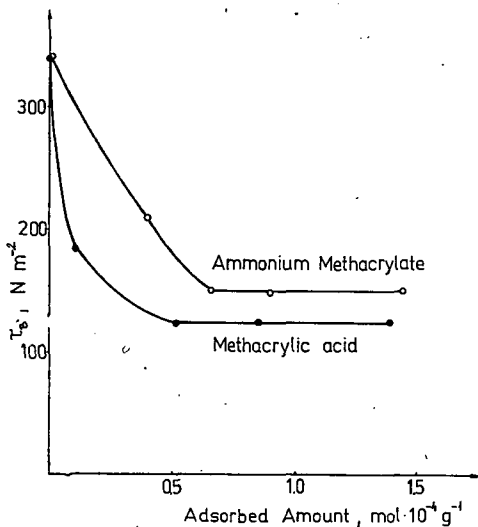


Fig. 4. Effects of methacrylic acid and ammonium methacrylate on Bingham yield value of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions in paraffin oil medium

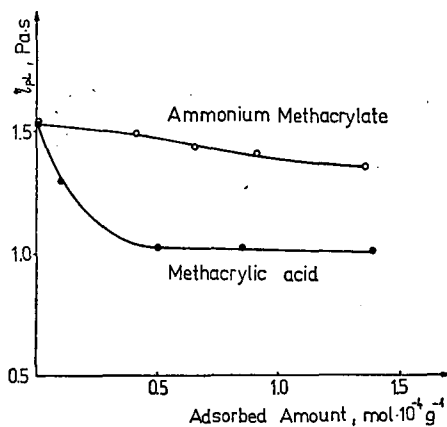


Fig. 5. Effects of methacrylic acid and ammonium methacrylate on plastic viscosity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions in paraffin oil medium

On the basis of these Figures, it may be stated that the initial suspension of hydrophilic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in a paraffin oil medium is a rigid system with a high adhesion; it possesses an outstandingly high yield value and a considerable plastic viscosity. Both the yield value and the plastic viscosity decrease to a limiting value as the amount of adsorbed methacrylic acid or ammonium methacrylate is increased. As a consequence of the fact that, at the same equilibrium concentration, the adsorbed quantity is very much higher for methacrylic acid than for ammonium methacrylate (Fig. 2), methacrylic acid exerts larger decreasing effects on the adhesion, and hence on the yield value and plastic viscosity. Both of the examined additives reduce primarily the yield value, the change in the plastic viscosity is very much smaller, presumably as a consequence of the large internal friction of the dispersion medium. It may also be observed that, in contrast with the results of the sedimentation examinations (Fig. 1), in concentrated dispersions with large amounts of adsorbed methacrylic acid no reaggregation accompanies the repeated increase in the adhesion. The reason for this is presumably that the loose adhesion interactions developing

between the particles are eliminated by the essentially greater mechanical effect applied during the preparation of the concentrated suspensions.

The reported experimental results permit the finding that the lyophilicity of the surface of solid grindings can be influenced to a significant extent not only by the adsorption of tenside-type substances of comparatively high molecular mass, but also by that of low molecular weight monomeric substances capable of polymerization. If the effects of such surface-treated solid substances on the kinetics of polymerization are investigated, it should not be forgotten that this surface modification considerably influences the sedimentation and rheological properties of the suspensions, and hence the physical and chemical properties of the filled polymer systems too.

### References

- [1] Buzágh, A.: Kolloidchem. Beih. **32**, 114 (1930).
- [2] Parfitt, G. D.: Dispersion of powders in Liquids. Elsevier, Amsterdam. (1969).
- [3] Horkay, F., F. Szántó: Farbe und Lack **85**, 258 (1979).
- [4] Grinberg, M.: Farbe und Lack **71**, 205 (1965).
- [5] Balázs, J., F. Szántó, M. Sümegi, J. Varsányiné, Tóth: Kolorisztikai Értesítő **15**, 117 (1973).
- [6] Abd-El-Hakim, A. A., J. Balázs, F. Szántó: Acta Phys. et Chem. Szeged: **26**, 197 (1980)
- [7] Kipling, J. J.: Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. Academic Press, London—New York. (1965).
- [8] Parfitt, G. D., K. S. W. Sing: Characterization of Powder Surfaces. Academic Press London—New York (1976).
- [9] Schnitz, O. J., P. J. Sell, K. Hamann: Farbe und Lack **79**, 1049 (1973).
- [10] Ryan, L. W., W. D. Harkins, D. M. Gans: Ind. Eng. Chem. **24**, 1288 (1932).
- [11] Rehacek, K., H. Schütte: Plaste und Kautschuk **16**, 773 (1969).
- [12] Schay, G., L. G. Nagy: A kémia újabb eredményei **18**, Akadémiai Kiadó, Budapest (1978).
- [13] Dékány, I., F. Szántó, L. G. Nagy: Progr. Colloid and Polymer Sci. **65**, 125 (1978).
- [14] Dékány, I., F. Szántó, L. G. Nagy: J. Colloid and Polymer Sci. **256**, 150 (1978).
- [15] Buzágh, A.: Kolloid-Z.: **76**, 2 (1936); **79**, 156 (1937).
- [16] Krupp, H.: Adv. in Colloid and Interface Sci. **2**, 65 (1968).
- [17] Szántó F., B. Várkonyi, J. Balázs: Nemvizes közegű szuszpenziók. A kémia újabb eredményei **5**. Akadémiai Kiadó, Budapest
- [18] Moustafa, A. B., L. A. Ghanem, A. A. Abd-El-Hakim: J. Appl. Polym. Sci. **20**, 2643 (1976).
- [19] Lipatov, Yu. S., L. M. Sergeeva: Adsorption of Polymers. Wiley, New York (1974).
- [20] Laible, R.: Farbe und Lack **84**, 149, 946 (1978).
- [21] Ritchie, P. D., S. W. Critchley, A. Hill: Lágítók, stabilizátorok és töltőanyagok. Műszaki Kiadó, Budapest (1976).
- [22] Baret, K. J.: Dispersion Polymerization in Organic Media, Wiley. New York (1974).
- [23] Howard, G. J., Chey Chow Ma: J. Coatings Techn. **51**, 47 (1979).
- [24] Husbands, D. J., W. Tallis, J. C. Waldsax, C. R. Woodings, M. I. Jaycock: Powder Technology **5**, 31 (1971/72).

### ВЛИЯНИЕ СОРБЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

А. А. Абд Эль Хаким, Я. Валаж и Ф. Санто

Приготовлены органофилизированные до разных степеней оксиды алюминия путем сорбции аммоний метакрилата из водного раствора. Изучено влияние степени органофилизации на седиментационные и реологические свойства суспензий оксида алюминия. Сравнена эффективность предварительной органофилизации метакрилатом алюминия непосредственного введения органофилизирующего агента — метакриловой кислоты, в систему. Показана, взаимосвязь между результатами сорбционных, седиментационных и реологических опытов.

# INFRARED SPECTROSCOPIC EXAMINATION OF HUMIC ACIDS, III.

By

S. SIPOS, É. SIPOS and I. SEFER\*

Institute of Colloid Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 15<sup>th</sup> April, 1981)

Peat humic acid originating from Keszthely was studied by gel-fractionation and by infrared spectroscopy of the fractions. The molecular weights of the individual fractions were determined by osmometry and by light-scattering measurements.

1. The infrared spectra reveal the presence of aromatic components in addition to the aliphatic structure of the sample.

2. The osmometric and light-scattering data show that the molecular weight decreases with the increase in the number of fractions. The low polydispersity values calculated from the weight- and number-averaged molecular weights prove that the gel-fractionation resulted in practically homogeneous samples. The calculated second virial coefficients show the lighter fractions to be better solvated.

3. With the increase in molecular weight of the fractions, the shape of the molecules differs more and more from spherical.

## Introduction

Products fractionated by gel-chromatography from humic acid prepared synthetically or extracted from brown coal and soil of various ages and origins were earlier examined by infrared spectroscopy [1, 2]. Significant differences were found between the structures of the individual samples, as indicated both the molecular weight distribution and by the infrared spectra. It was concluded that whereas the coal humic acid samples contained an appreciable aliphatic component in addition to the aromatic structure, the infrared spectra of the synthetic and soil humic acids revealed only aromatic fractions. The molecular weight distributions of the individual samples and the molecular weight intervals of the fractions were determined by gel-chromatography.

We subsequently extended such measurements to an infrared spectroscopic study of humic acids prepared from peat, and to the use of different methods to determine the molecular weights of the individual fractions more exactly. Thus, the number-averaged molecular weights were found by means of osmometric measurements, and the weight-averaged molecular weights by means of light-scattering measurements. Very few references to these methods are made in the humic acid literature. HANSEN and SCHNITZER [3] developed a procedure for the determination

---

\* Technological Faculty, Department of Colloid Chemistry University Novi Sad, Yugoslavia

of low molecular weight fulvic and humic acids with vapour pressure osmometry. However, this method is not suitable for measurements on fractions of higher molecular weight. A further problem is that the measurement is complicated by the dissociation of the ions in the aqueous solution. In this respect, a correction calculation is reported by SCHNITZER and KHAN [4]. Unfortunately, we were unable to obtain well reproducible results with this method, and BERGMANN [5] describes similar negative experiences. Later, with a Knauer membrane osmometer we first succeeded in determining soil humic acid samples of high molecular weight [6], and then, with a special membrane of very fine porosity, the molecular weights of other humic acid fractions of medium and lower molecular weight in the case of samples with low heterodispersity. These samples were prepared by repeated gel-fractionation.

ORLOV and GORSKOVA [7] report data on the study of humic acids by light-scattering measurement. We have performed such measurements on colloid solutions of very dilute, carefully purified peat humic acid sols, obtained by freeze-drying. A comparison of the experimentally determined weight-averaged molecular weights with the values found for the same fractions by osmometry yields accurate information on the extent of heterodispersity. The results of the two methods can also be used to obtain certain thermodynamic parameters, *e.g.* the second virial coefficient, characteristic of the solvation.

### *Materials and methods*

Gel-fractionation, spectrophotometric, osmometric and light-scattering measurements were made on a peat humic acid sample originating from Keszthely. The gel-fractionation and infrared spectroscopic procedures were described previously [1, 2].

Osmometric measurements were carried out with a Knauer membrane osmometer, with the application of Sartorius SM 11536 and SM 11539 regenerated cellulose membrane filters. Solution series were prepared from the individual fractions in the concentration interval 0.2–2 g/100 cm<sup>3</sup>, and their osmotic pressures were measured at 298 K. The reduced osmotic pressures ( $\pi/c$ ) were plotted as a function of concentration and graphical extrapolation was employed to calculate the number-averaged molecular weights ( $\bar{M}_n$ ). From the slopes of the plots, the second virial coefficient ( $B$ ) too was determined.

Light-scattering measurements were made with a SHIMADZU instrument at 436 and 546 nm in the concentration interval 0.0005–0.005 g/100 cm<sup>3</sup>, with ten different incident angles. The weight-averaged molecular weights were determined by plotting the expression  $Hc/\tau$  in the Debye relation as a function of the concentration to yield a straight line; extrapolation of this to zero concentration gives an ordinate intercept of  $1/\bar{M}_w$ . The slope of the straight line again gives the second virial coefficient.

### *Results*

The results are listed in Tables I and II, and illustrated in Figs. 1–3.

Examination of the infrared spectra of the fractions (Fig. 1) does not reveal any significant peaks for the unfractionated sample, similarly as found earlier [1, 2]. Only the shoulders around 1700 and 1600 cm<sup>-1</sup> are well defined; these values corre-

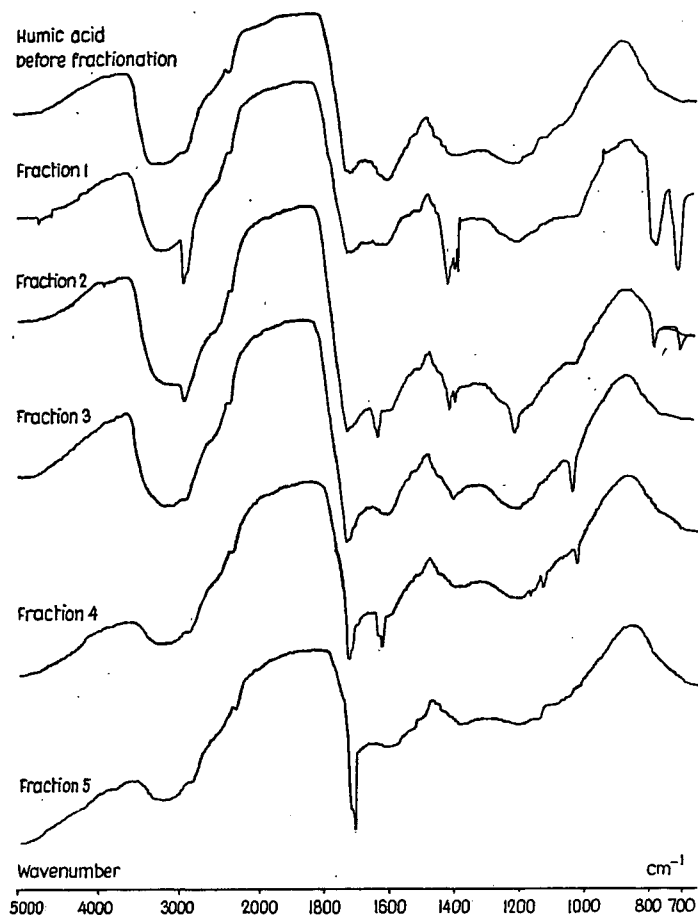


Fig. 1. Infrared spectra of fractions of peat humic acid from Keszthely

spend to the aromatic carboxylic acid  $\text{C}=\text{O}$  group and the carboxylate ion  $\text{COO}^-$  group vibrations, demonstrating the acidic nature of the sample.

In the spectrum of the first fraction, a very intense band is to be seen at  $2850\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the aliphatic  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  groups. With the increase in the number of fractions, *i.e.* with the decrease in the molecular weight, this band becomes progressively smaller. As for the lignite humic acids, therefore, this sample too contains aliphatic components. In addition, aromatic vibrations also appear from the first fraction on, at  $1400$ ,  $760$  and  $680\text{ cm}^{-1}$ . In the spectrum of fraction 2, the stretching vibration of the phenolic  $\text{OH}$  groups is observed at  $1220\text{ cm}^{-1}$ , as are the deformational vibrations of the  $\text{CN}$  and  $\text{NH}$  groups. From this fraction on, the band at  $1720\text{ cm}^{-1}$  becomes ever larger with the increase in the number of fractions; in fraction 5, virtually only this peak is predominant, as an indication of the presence of molecules with the lowest molecular weight and the most acidic character.

A peak may be seen at  $1640\text{ cm}^{-1}$  only in fraction 2, and at  $1620\text{ cm}^{-1}$  only in fraction 4; these correspond to the vibrations of chelates and carboxylates. In fraction 3, a sharp peak occurs at  $1030\text{ cm}^{-1}$ ; this can be ascribed to the SiO group of silicates. A small sharp peak is visible in the same wavelength range in fraction 4 too, but with a substantially lower intensity. Likewise in fraction 4, a vibration corresponding to the alcoholic OH groups is observed at  $1170\text{ cm}^{-1}$ .

Overall, therefore, this sample displays a simpler structure than those of the samples investigated previously [1, 2]; its spectrum contains fewer and smaller vibrations relating to the various functional groups and chemical bonding types.

Table I

Fraction	%	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$ determined by gel- fractionation	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	26.1	> 38.0	41.2	46.6	1.13
2	15.8	38.0—28.0	31.9	35.5	1.11
3	11.4	28.0—18.0	22.3	24.0	1.07
4	10.0	18.0—5.4	10.8	11.9	1.10
5	35.0	< 5.4	4.5	5.2	1.15

Molecular weight distribution, molecular weights determined by osmometry ( $\bar{M}_n$ ) and light-scattering measurement ( $\bar{M}_w$ ), and polydispersities ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) of fractions of peat humic acid from Keszthely.

Table I shows that the fractions obtained by gel-fractionation differ considerably in quantity. The amount of fraction 4 (which spans the broadest molecular weight interval) is only 10%, while that of fraction 5 (containing the lightest molecules)

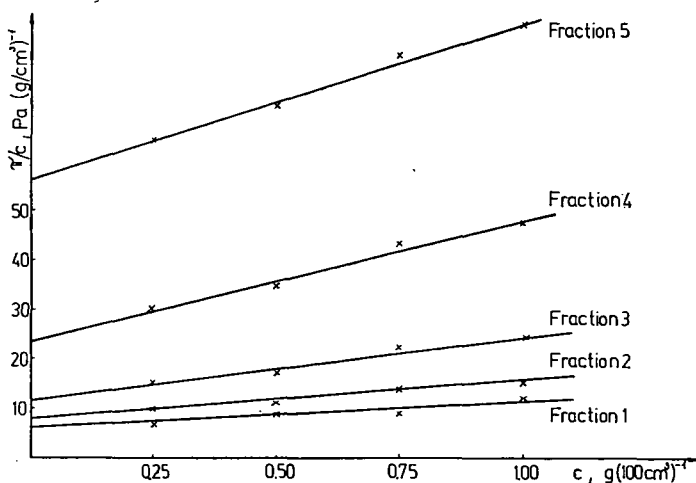


Fig. 2. Concentration-dependence of reduced osmotic pressure ( $\pi/c$ ) of peat humic acid from Keszthely



is 35%. Fraction 1 (the heaviest molecules) also accounts for a considerable proportion (26.1%) of the material. However, the Table clearly shows that the individual fractions have low polydispersities ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ), *i.e.* the gel-fractionation yielded practically uniform fractions. The molecular weights determined by osmometry and by light-scattering measurements on the various fractions exhibit a very good parallelity, with calculated polydispersities between 1.07 and 1.15. The molecular weights obtained with the two methods likewise correspond well with the molecular weight intervals given by the gel-fractionation.

The experimental results of osmometry and light-scattering measurements are depicted in Figs. 2 and 3. Figure 2 demonstrates the concentration-dependence of the reduced osmotic pressure ( $\pi/c$ ). The molecular weights of the fractions were calculated after extrapolation of these plots to zero concentration, while the second virial coefficient was determined from the slope; the second virial coefficient is a very important quantity, for it is characteristic of the magnitude of the interaction between the solute and the solvent. Its value is the higher, the better the solvation. It may be seen from Fig. 2 that with the increase in the number of fractions (*i.e.* with the decrease in the molecular weight) the slope of the straight line progressively increases, which means that the value of the second virial coefficient becomes larger. This permits the obvious conclusion that the fractions with lower molecular weights are in a better solvated state.

Figure 3 illustrates the concentration-dependence of the  $Hc/\tau$  values determined by light-scattering measurement. Here too the molecular weights of the individual fractions were calculated by extrapolation to zero concentration, while the second virial coefficient was obtained from the slope of the straight line. The results are given in Table II. The values of the second virial coefficient calculated from the results of light-scattering measurements display a tendency similar to that observed in the case of osmometry: this parameter becomes larger with the increase in the number of fractions (the slope becomes progressively steeper as the fractions become lighter in Fig. 3).

The intensities of the scattered light, measured from various directions for the individual fractions, were employed to calculate the asymmetry factor, the values of which are also reported in Table II. From these values it may be concluded that as the molecules become heavier, their shape differs more and more from spherical.

We should subsequently like to supplement these investigations with molecular

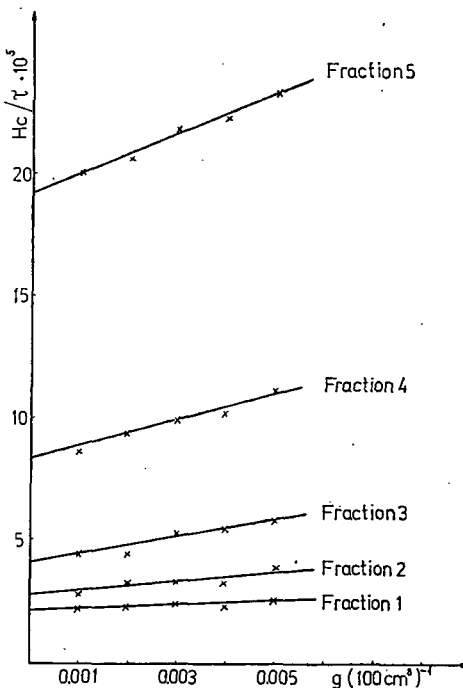


Fig. 3. Concentration-dependence of light-scattering measurement data on peat humic acid from Keszthely

Table II

Fraction	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	B (mol cm <sup>3</sup> /g <sup>2</sup> · 10 <sup>4</sup> ) determined by osmometry	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	B (mol cm <sup>3</sup> /g <sup>2</sup> · 10 <sup>4</sup> ) determined by light scattering	$Z = \frac{i_{45}}{i_{135}}$
1	41.2	6.2	46.6	2.5	4.27
2	31.9	8.1	35.5	5.2	3.85
3	22.3	15.4	24.0	9.5	3.23
4	10.8	25.2	11.9	13.3	2.18
5	4.5	34.3	5.2	22.7	1.56

Second virial coefficients (B) determined by osmometry and by light-scattering measurement, and asymmetry factors (Z) of fractions of peat humic acid Keszthely.

weight measurements involving ultracentrifugation, and with alternative fractionation techniques. Such measurements could be used to calculate other thermodynamic parameters too, which would provide additional data towards a more exact understanding of the structures and the colloid chemical properties of the humic acids.

#### References

- [1] Sipos, S. and É. Sipos: Acta Phys. et Chem. Szeged, **25**, 187 (1979).
- [2] Sipos, S., É. Sipos and Á. Nagy: Acta Phys. et Chem. Szeged, **26**, 103 (1980).
- [3] Hansen, E. H. and M. Schnitzer: Anal. Chim. Acta **46**, 247 (1969).
- [4] Schnitzer, M. and S. U. Khan: Humic Substances in the Environment, Marcel Decker Inc. New York, 1972.
- [5] Bergmann, W.: Dissertation, Eberhard-Karls Universität, Tübingen, 1978.
- [6] Sipos, S. and Á. Nagy: in preparation.
- [7] Orlov, D. S. and Y. I. Gorskova: Nauchn. Dokl. Vysshey Shkoly Biol. Nauk., Moskva, **1**, 207 (1965).

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, III.

III. Шулош, Э. Шонош и И. Шефер

Проведено гель-фракционное разделение образца торфяной гуминовой кислоты и сняты ИК спектры отдельных фракций. Определены средние молекулярные массы отдельных фракций методом осмометрии и светорассеивания.

I. На основании ИК спектров показано, что исследуемый образец содержит не только алифатические, но и ароматические структурные элементы.

II. Согласно данным осмометрии и светорассеивания с увеличением порядкового номера фракции молекулярная масса их уменьшается.

Степень полидисперсности, рассчитанная на основании средних отношений весовых и численных молекулярных масс весьма мала, что свидетельствует о практической монодисперсности фракций, выделенных методом гель-фракционирования. Рассчитанные значения вторых вириальных коэффициентов указывают на большую меру сольватации у фракций с меньшими молекулярными массами.

III. С возрастанием молекулярной массы фракций отклонение формы молекул от сферической увеличивается.

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ТРЕТ-БУТИЛПЕРБЕНЗОАТОМ В ПРИСУТСТВИИ 2-ЭТИЛГЕКСАНОАТА НИКЕЛЯ(II)

В. И. ГАЛИБЕЙ

Кафедра физико-химии полимеров университета им. И. И. Мечникова, Одесса

И. ДРЕВЕНИ и И. А. АНДОР

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 2 марта 1981 г.)

Определены кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной трет-бутилпербензоатом в присутствии 2-этилгексаноата никеля(II). Определены средние степени полимеризации образующихся полистиролов. Показано возрастание скорости термического разложения перефира и скорости полимеризации стирола с увеличением концентрации соли.

Соли металлов переменной валентности находят применение в качестве активирующих добавок ряда химических процессов, протекающих по цепному механизму: окисления углеводов [1], полимеризации виниловых мономеров [2, 3], отверждения ненасыщенных полиэфиров [4—6], высыхании лакокрасочных покрытий [7, 8].

Окислительно-восстановительные инициирующие системы, содержащие соли металлов переменной валентности, достаточно широко изучались при полимеризации виниловых мономеров в эмульсии [9, 10]. В ряде работ [11, 12] показана возможность применения упомянутых окислительно-восстановительных инициирующих систем при полимеризации в гомогенных средах. Однако, широкое исследование окислительно-восстановительных систем, инициирующих процесс полимеризации в массе мономера или растворе, состоящих из органических перекисей и солей металлов, затруднено плохой растворимостью большинства органических солей металлов в мономере. Это обстоятельство не дает возможность изучать процесс в достаточно широком концентрационном интервале соли. Хорошо растворимые в органических средах нафтенаты металлов переменной валентности не являются индивидуальными соединениями, что затрудняет интерпретацию полученных данных.

В качестве перекисной компоненты окислительно-восстановительных систем: перекиси — соли металлов, наиболее детально исследованы персульфат калия, перекись бензоила и ряд гидроперекисей [2, 13]. В отличие от водных растворов, при полимеризации в массе катализ осуществляется не ионами, а молекулами солей металлов переменной валентности. Например, реакция между гидроперекисью и солью протекает с образованием свободного радикала

и новой полярной связи у металла (а не иона, как в водном растворе) [1]:  $\text{CoSt}_2 + \text{ROOH} \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{Co(OH)St}_2$ . Приведенная реакция протекает медленнее, чем аналогичная реакция в водном растворе, но гораздо быстрее, чем термический распад гидроперекиси. В некоторых случаях разложению гидроперекиси предшествует образование комплекса соли металла с гидроперекисью, который затем распадается с образованием свободных радикалов (валентность металла при этом не изменяется).

Активирующая способность солей металлов — второй компоненты системы — определяется не только природой катиона, но и аниона и, естественно, свойствами применяемой перекиси [2, 14].

Трет-бутиловые перэфиры в иницирующих системах перекись — соль металла переменной валентности не исследованы.

Задачей данной работы является изучение кинетики полимеризации стирола в массе, иницируемой перэфиром — трет-бутилпербензоатом (ТВРВ) в присутствии добавки хорошо растворимой в мономере соли двухвалентного никеля 2-этилгексаноата ( $\text{Ni(II)EH}$ ).

### Методика исследования

Стирол применялся технический, который отмывали от ингибитора 10%-ным раствором щелочи, сушили над  $\text{CaCl}_2$  и подвергали четырехкратной перегонке в вакууме (остаточное давление  $2 \cdot 10^3$  Па, температура водяной бани 318—322 К) в атмосфере гелия. Последнюю перегонку проводили непосредственно перед проведением полимеризационных опытов. После очистки стирол имел следующие показатели:  $d_4^{20} = 0,9061$ ;  $n_D^{20} = 1,5463$ .

В качестве инициатора полимеризации использовали ТВРВ 97,5%-ной чистоты. Исходный толуольный раствор  $\text{Ni(II)EH}$  содержал 10,5%-ов металла. Для приготовления растворов  $\text{Ni(II)EH}$  в мономере, рассчитанное количество толуольного раствора соли переносили в колбу Кляйзена и растворитель испаряли в вакууме в инертной атмосфере при температуре водяной бани не выше 313—323 К. Оставшуюся соль растворили в рассчитанном количестве мономера.

Определение глубины полимеризации производили в dilatометрах расчет производили по формуле Догадкина [15]. Начальную скорость полимеризации ( $V_{\text{pol}}$ ) рассчитывали по тангенсу угла наклона кривой: глубина полимеризации — время.

Константы скорости иницирования ( $K_{\text{in}}$ ) были рассчитаны по данным  $V_{\text{pol}}$  и значениям  $K_r \cdot K_o^{-0,5}$  по основному уравнению полимеризации [16], представленной в виде:

$$K_{\text{in}} = \frac{K_o \cdot (V_{\text{pol}}^2 - V_{\text{term}}^2)}{K_r^2 \cdot [M]^2 \cdot C_{\text{in}}^{2x} \cdot C_d^{2y}},$$

где:  $V_{\text{pol}}$  и  $V_{\text{term}}$  — скорость полимеризации и термополимеризации, соответственно, в  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$K_r$  — константа скорости роста цепи;

$K_o$  — константа скорости обрыва цепи;

$[M]$  — концентрация мономера;

- $C_{in}$  — концентрация инициатора (ТВРВ);  
 $C_d$  — концентрация добавки (Ni(II)ЕН);  
 $x$  и  $y$  — порядок скорости полимеризации по инициатору и добавке, соответственно.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Для выяснения влияния добавки Ni(II)ЕН на термоустойчивость ТВРВ была проведена работа по определению скорости распада перэфира в толуоле в присутствии добавки (конц. Ni(II)ЕН =  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) и в ее отсутствии. В обоих случаях разложение ТВРВ протекает по первому порядку. Как показывают полученные экспериментальные результаты, приведенные в табл. I, введение Ni(II)ЕН приводит к возрастанию константы скорости разложения и к снижению энергии активации процесса.

Таблица I

Константы скорости и энергии активации реакции разложения ТВРВ в толуоле при его исходной концентрации  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Температура, К	Концентрация Ni(II)ЕН, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Константа разложения, $\text{s}^{-1}$	Энергия активации, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
383	0	$3,7 \cdot 10^{-5}$	144
368	0	$5,8 \cdot 10^{-6}$	
393	0,01	$3,2 \cdot 10^{-4}$	
383	0,01	$1,1 \cdot 10^{-4}$	127
368	0,01	$2,2 \cdot 10^{-5}$	

Проведена полимеризация стирола, инициированная ТВРВ постоянной концентрации ( $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) в присутствии Ni(II)ЕН. Как видно из рис. 1, введение Ni(II)ЕН и увеличение его концентрации в системе, приводит к увеличению скорости полимеризации. При этом, скорость полимеризации при концентрации Ni(II)ЕН равной  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  почти в 3 раза выше, чем в отсутствие добавки при той же концентрации инициатора.

На рис. 2 представлены данные по изменению скорости полимеризации в зависимости от концентрации ТВРВ в отсутствии и присутствии Ni(II)ЕН постоянной концентрации ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Видно, что введение Ni(II)ЕН приводит к увеличению скорости полимеризации во всем концентрационном интервале, скорость процесса закономерно увеличивается с ростом концентрации перэфира.

Как следует из представленных данных, скорость полимеризации стирола определяется как концентрацией ТВРВ, так и концентрацией Ni(II)ЕН.

Были определены порядки реакции по компонентам инициирующей системы — ТВРВ и Ni(II)ЕН, которые оказались равными 0,32 и 0,16, соответственно (см. рис. 3). Таким образом видно, что введение соли в полимеризационную систему снижает порядок реакции по инициатору.

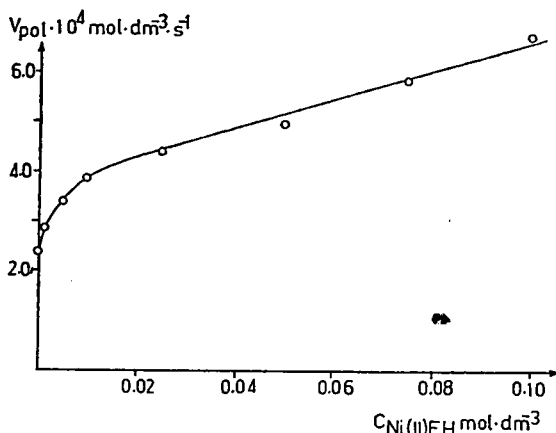


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола, инициированной системой ТВРВ — Ni(II)ЕН, от изменения концентрации добавки Ni(II)ЕН.  $C_{ТВРВ} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $T = 368 \text{ K}$ .

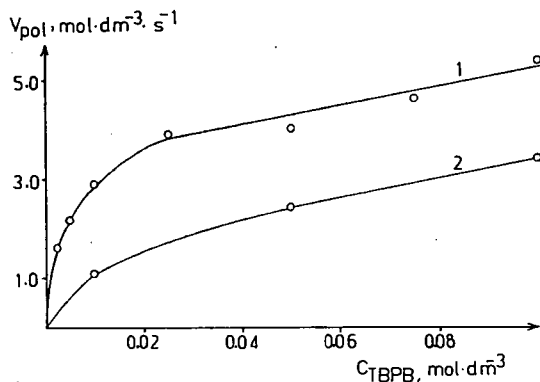


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола, инициированной системой ТВРВ — Ni(II)ЕН, от изменения концентрации инициатора ТВРВ:  $T = 368 \text{ K}$ , 1 —  $C_{Ni(II)ЕН} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 2 — без добавки Ni(II)ЕН.

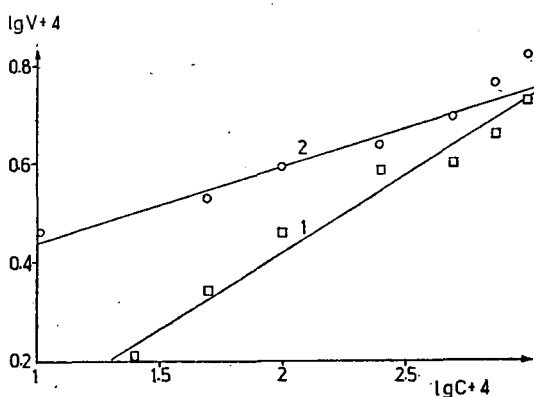
В табл. II приведены численные значения скоростей полимеризации и иницирования, а также констант скоростей иницирования в зависимости от концентраций обоих компонентов инициирующей системы. Как следует из данных табл. II, увеличение концентрации Ni(II)ЕН при постоянной концентрации ТВРВ в первой серии опытов, а также увеличение концентрации ТВРВ при постоянной концентрации Ni(II)ЕН во второй серии, приводит к закономерному увеличению скоростей полимеризации и иницирования. Значения констант скоростей иницирования, рассчитанные из скоростей полимеризации и

**Таблица II**  
**Кинетические параметры полимеризации стирола в массе,**  
**инициированной системой ТВРВ — Ni(II)ЕН при 368 K**

Серия	Концентрация Ni(II)ЕН      ТВРВ mol·dm <sup>-1</sup>		$V_{pol} \cdot 10^4$ , mol·dm <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup>	$V_{in} \cdot 10^6$	$K_{in} \cdot 10^6$	$K_{in} \cdot 10^6$ (средн.)
I	0,1	0,05	6,7	2,4	3,4	2,7
	0,075	0,05	5,9	1,9	3,0	
	0,05	0,05	5,0	1,2	2,1	
	0,025	0,05	4,4	1,1	2,4	
	0,01	0,05	3,9	0,83	2,5	
	0,005	0,05	3,4	0,61	2,3	
	0,001	0,05	2,9	0,46	2,9	
	0	0,05	2,4	—	—	
II	0,01	0,1	5,4	1,58	3,0	3,1
	0,01	0,075	4,6	1,16	2,7	
	0,01	0,05	4,0	0,88	2,6	
	0,01	0,025	3,9	0,80	3,7	
	0,01	0,01	2,9	0,45	3,7	
	0,01	0,005	2,2	0,27	3,5	
	0,01	0,0025	1,6	0,14	2,8	

значений  $K_r \cdot K_o^{-0,5}$  для обеих серий опытов имеют удовлетворительную сходимость.

На рис. 4 представлены данные показывающие зависимость средней степени полимеризации стирола, определенную по характеристической вязкости растворов [17] от концентрации добавки Ni(II)ЕН. Из данных рисунка следует, что средняя степень полимеризации снижается в значительной мере только до эквивалентного соотношения Ni(II)ЕН — ТВРВ. Из сравнения данных



**Рис. 3.** Определение порядка реакции полимеризации стирола, инициированной системой ТВРВ — Ni(II)ЕН:  
 1 — по инициатору ТВРВ, 2 — по добавке Ni(II)ЕН.

табл. II и рис. 4 следует, что дальнейшее увеличение концентрации добавки соли, примерно в 2 раза больше влияет на возрастание скорости полимеризации, чем на уменьшение средней степени полимеризации.

Спектроскопическое исследование системы ТВРВ — Ni(II)ЕН при разных температурах и соотношениях компонентов указало на наличие взаимодействия между ними, однако, определение механизма происходящих процессов требует еще дальнейшего изучения.

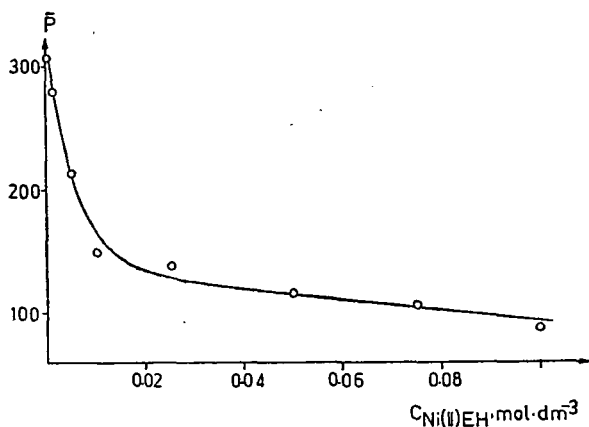


Рис. 4. Зависимость средней степени полимеризации полистиролов от концентрации добавки Ni(II)ЕН к ТВРВ.  $T = 368 \text{ K}$ ,  $C_{ТВРВ} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

#### Литература

- [1] Эмануэль, Н. М., Е. Г. Денисов, З. К. Майзус: Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», Москва, 1965. ст. 203.
- [2] Долгопоск, Б. А., Е. И. Тинякова: Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», Москва, 1972.
- [3] Оудиан, Дж.: Основы химии полимеров, «Мир», Москва, 1974. ст. 175.
- [4] Бениг, Г. В.: Ненасыщенные полиэферы, строение и свойства, «Химия», Москва, 1968. ст. 66.
- [5] Берлин, А. А., Т. Я. Кефели, Г. В. Кор олев: Полиэфиракрилаты, «Наука», Москва, 1967. ст. 245.
- [6] Антоновский, В. Л.: Органические перекисные инициаторы, «Химия», Москва, 1972. ст. 389.
- [7] Богатырев, П. М., М. С. Чельцова, А. И. Плыплина, Н. А. Кушнарченко: Лакокрас. материалы, №3, 76 (1971).
- [8] Энциклопедия полимеров, т. 3, «Советская энциклопедия», Москва, 1977. ст. 404.
- [9] Wall, F. T., T. J. Swoboda: J. Am. Chem. Soc., **71**, 919 (1949).
- [10] Kolthoff, I. M., A. I. Medalia: J. Polym. Sci., **6**, 189, 209 (1951).
- [11] Kern, W.: Makromol. Chem., **1**, 209 (1948).
- [12] Тинякова, Е. И., Б. А. Долгопоск, М. Б. Рабинович: Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 702.
- [13] Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», Москва, 1972. ст. 850.
- [14] Шлык, В. Г., Б. В. Ерофеев: Сб. научн. работ ИФОХ АН БССР, №8, 83 (1960).



- [15] Баландина, К., К. Березан, А. Добромыслова, Б. Догадкин: Изв. АН СССР, сер. хим. 423 (1936).
- [16] Багдасарьян, Х. С.: Теория радикальной полимеризации, «Наука», Москва, 1966. ст. 30.
- [17] Mayo, F., R. Gregg, M. Matheson: J. Am. Chem. Soc., 73, 1691 (1951).

KINETIC STUDY OF THE *TERT*-BUTYL BENZOATE-INITIATED  
POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF  
Ni(II)ETHYLHEXANOATE

*V. I. Galibej, I. Dreveni and J. A. Andor*

The authors determined the kinetic parameters of the polymerization of styrene, initiated by *tert*.-butyl benzoate (TBPB) in the presence of Ni(II)ethylhexanoate and measured the average degree of polymerization of the polystyrenes formed. It was shown that the rate of thermal decomposition of TBPB and the rate of polymerization of styrene increase with the increase of the concentration of the Ni(II) salt.



# АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

## I. Адсорбция полимеров из водных растворов дисперсными частицами

Б. Э. ПЛАТОНОВ<sup>1</sup> и А. А. БАРАН<sup>2</sup>

(Поступило в редакцию 17 апреля 1981 г.)

Обобщены результаты изучения закономерностей адсорбции неионогенных водорастворимых полимеров — в основном полиэтиленоксида, поливиниловых спиртов и метилцеллюлозы — дисперсной фазой гидрозолей и суспензий, опубликованные за последние 5—6 лет.

Водорастворимые полимеры все шире используются в качестве высокоэффективных стабилизаторов и флокулянтов дисперсий в самых различных областях современной технологии. Их действие на устойчивость непосредственно связано с особенностями адсорбции полимеров на поверхности дисперсных частиц. В результате адсорбции макромолекул или их агрегатов ко ренным образом изменяются свойства границы раздела фаз и интенсивность ее взаимодействия с интермицеллярной жидкостью. Адсорбционные слои полимеров обуславливают появление новых факторов стабилизации дисперсий или видоизменяют существовавшие в ней ранее. Чаще всего мы имеем дело с проявлением обоих эффектов. Для правильного понимания механизма действия высокомолекулярных соединений (ВМС) на устойчивость дисперсий необходимо располагать надежными данными об их адсорбции на частицах твердой фазы, о параметрах формирующихся на поверхности адсорбционных слоев и влиянии на них различных факторов. Это позволит подойти к разработке научно обоснованных критериев подбора и применения высокомолекулярных веществ для целенаправленного регулирования стабильности различных дисперсных систем.

Ниже обобщены результаты исследования адсорбции неионогенных водорастворимых полимеров (НП) и определения параметров адсорбционных слоев на поверхности дисперсных частиц, выполненные за последние годы главным образом авторами данного обзора. Подробный анализ экспериментальных данных, а также развития теории адсорбции ВМС на твердой поверх-

<sup>1</sup> Киевский педагогический институт, СССР

<sup>2</sup> Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, СССР

ности до 1972 года приведен в монографии [1]. Вопросы взаимосвязи адсорбции полимеров и устойчивости дисперсий с использованием накопленных до 1973 года данных освещенных в обзоре [2]; они будут рассмотрены также в наших следующих публикациях.

### *Закономерности адсорбции неионогенных водорастворимых полимеров дисперсными частицами*

Основной особенностью адсорбции полимеров является то, что высокомолекулярные вещества поглощаются обычно в количествах, много превосходящих необходимые для образования мономолекулярного слоя. При этом на изотермах адсорбции не наблюдается перегибов, которые указывали бы на формирование дискретного монослоя. Адсорбция полимеров в большинстве случаев носит необратимый характер: это обусловлено относительно большим числом контактов макромолекул с поверхностью, когда одновременный разрыв всех связанных с ней звеньев является статистически маловероятным. Во всяком случае, скорость десорбции полимера настолько мала, что вряд ли приходится ее учитывать при кратковременном — составляющим, как легко рассчитать из закона Стокса, даже в очень вязких средах лишь доли секунд — контакте дисперсных частиц в ходе их столкновения в результате броуновского движения. Ниже будут кратко рассмотрены основные закономерности адсорбции НП дисперсными телами.

*Кинетика абсорбции.* Для достижения адсорбционного равновесия в полимерсодержащих дисперсиях требуется значительное время — от нескольких часов [3—5] до нескольких суток [6]. Это время зависит от размера и природы частиц, молекулярно-весового распределения полимера, качества растворителя и др. Как правило, при увеличении продолжительности контакта раствора полимера с адсорбентом ( $\tau$ ) величина адсорбции ( $\Gamma$ ) растет, постепенно приближаясь к равновесному значению (7—10). Например, при увеличении  $\tau$  раствора поливинилового спирта (ПВС) с частицами суспензии  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  от 20 мин до 24 часов происходит плавный рост адсорбции, а дальнейший рост  $\tau$  до 72 часов не изменяет  $\Gamma$  [8]. Для золя  $\text{AgI}$  увеличение  $\tau$  от двух часов до суток приводит к росту адсорбции ПВС не более чем на 15% [9, 10]. Эти результаты объясняются не только медленным достижением адсорбционного равновесия, но и возможностью перераспределения адсорбированных макромолекул во времени — вытеснением менее крипных молекул более крупными. Этот эффект имеет место для полидисперсных образцов ПВС. Высокомолекулярные образцы полиэтиленоксида (ПЭО) сравнительно однородны; этим, по-видимому, и объясняется довольно быстрое — менее чем за 1 час — достижение равновесия адсорбции для этого вещества [3]. В то же время на кинетических кривых иногда появляются максимумы, как это было, например, обнаружено при адсорбции ПВС на аэросиле [11]. Положение максимума зависит от продолжительности хранения растворов ПВС (рис. 1), что объясняется хорошо известной изменяемостью структуры и свойств водных растворов этого полимера во времени [12, 13].

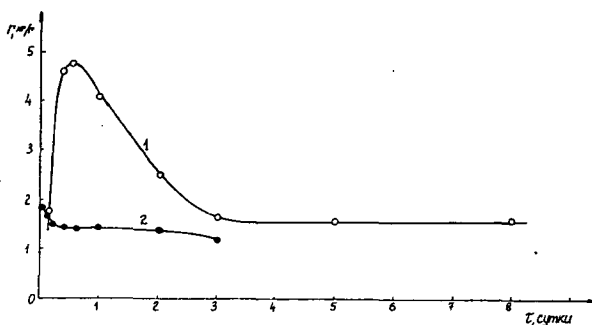


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции поливинилового спирта с М.М.  $5,6 \cdot 10^4$  на частицах аэросила от времени контакта из рабочего раствора ( $1 \text{ г/дм}^3$ ), выдержанного в течение 1 (1) и 7 (2) суток; по [11].

**Величина адсорбции.** В большинстве работ величину адсорбции находили по разности концентраций полимера в растворе до и после адсорбции, при этом концентрацию ВМС определяли колориметрически [9, 11, 14, 15], путем химического анализа [16], методом интерферометрии [3, 7, 8] или вискозиметрии [8, 17].

При расчете  $\Gamma$  полимеров возникает ряд трудностей из-за того, что реально доступная для адсорбции макромолекул поверхность трудно определима, а экспериментальная величина удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  зависит не только от метода, но и условий ее определения.

Искажающее влияние пористости при адсорбции ПВС на поверхности оксидов металлов отмечалось в [18]. В результате агрегации частиц часть их поверхности исключается из адсорбционного взаимодействия с макромолекулами и при данной равновесной концентрации полимера  $\Gamma$  становится функцией концентрации твердой фазы (рис. 2). Аналогичные зависимости наблюдались при адсорбции ПВС в суспензиях монтмориллонита [19], сульфидного люминофора [20], иодида серебра [21] и глинистых минералов [4, 22]; отмечалось [19, 22], что обработка суспензий ультразвуком или перемешивание, способствующие разрушению агрегатов, приводит к росту  $\Gamma$ . По данным [21], в суспензиях иодида серебра примерно 35% поверхности частиц недоступно для адсорбции ПВС. В случае гидрофильных веществ (оксиды металлов) адсорбция воды занижает экспериментальную  $\Gamma$  по сравнению с истинной или даже приводит к получению отрицательных  $\Gamma$  [14].

Расчет  $\Gamma$  без учета описанных осложняющих факторов может привести к ошибочным результатам, в частности, при сопоставлении величин адсорбции ВМС на различных адсорбентах [1].

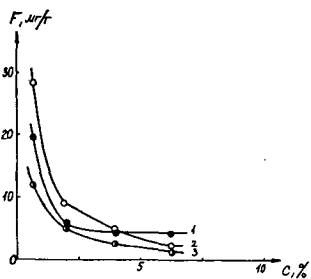


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции поливинилового спирта с М.М.  $5,6 \cdot 10^4$  (2% ацетатных групп) на поверхности оксидов железа (1), титана (2) и кремния (3) от содержания твердой фазы в суспензии; равновесные концентрации полимера 1,36; 1,84 и 1,38 г/дм<sup>3</sup> соответственно.

Зависимость  $\Gamma$  от концентрации полимера, т.е. форма изотермы адсорбции зависит от природы НП и адсорбента, молекулярной массы (М.М.) полимера, термодинамического качества растворителя. В качестве примера на рис. 3 показаны изотермы адсорбции ПЭО и ПВС коллоидными частицами  $\text{AgI}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [23]. Они характерны для адсорбции полимеров [1, 2] и свидетельствуют о значительном сродстве этих веществ к указанным поверхностям. Изотермы такого типа были получены и при адсорбции метилцеллюлозы (МЦ) на иодиде серебра, сульфиде сурьмы [24], ПЭО — на аэросиле, высушенном осадке сульфида сурьмы [24–26], ПВС — на монтмориллоните [19].

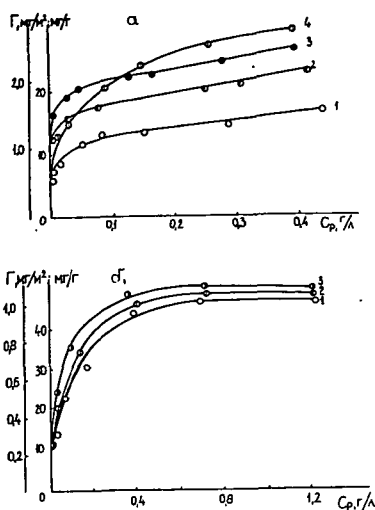


Рис. 3. а) Изотермы адсорбции поливинилового спирта частицами золя йодида серебра: 1 — ПВС-12 (12% ацетатных групп) с М.М.  $2,2 \cdot 10^4$ ; 2 — ПВС-2 с М.М.  $4,1 \cdot 10^4$ ; 3 — ПВС-12 с М.М.  $5,9 \cdot 10^4$  и 4 — ПВС-18 с М.М.  $6,5 \cdot 10^4$  по [23] б) Изотермы адсорбции полиэтиленоксидов с М.М.  $2,3 \cdot 10^5$  (1),  $1,3 \cdot 10^6$  (2) и  $2,6 \cdot 10^6$  (3) осадком сульфида сурьмы.

Изотермы с максимумом характерны для адсорбции ПВС на сульфидном люминофоре [20] и саже [6]. Зависимость  $\Gamma(C)$  для ПВС в суспензиях аэросила [11], ферритизированных марганцевоцинковых порошков [27] и оксидов металлов [14, 28] описывается сложными кривыми, с экстремумами и перегибами. Обычно математическое описание изотерм адсорбции полимеров затруднительно из-за их сложной формы, однако в тех случаях, когда оно возможно, чаще всего используют уравнение Лэнгмюра [4, 7, 26].

Вопрос о природе адсорбирующихся кинетических единиц имеет принципиальное значение при изучении адсорбции ВМС из раствора. Обобщив опытные данные по адсорбции полимеров из разбавленных растворов более чем 20 систем, Эйрих [29] отстаивает концепцию монослоев, формирующихся при адсорбции изолированных макромолекул в виде пропитанных растворителем клубков с размерами, близкими к их размерам в растворе. К выводу об адсорбции

индивидуальных макромолекул приходят и авторы [3, 4, 8, 10]. Однако в ряде случаев модель адсорбции изолированных макромолекул не дает удовлетворительного объяснения экспериментальных данных, порою даже для разбавленных растворов. Липатовым с сотрудниками [1, 30, 31] развиты представления о переходе на поверхность не отдельных макромолекул, а агрегатов, что приводит к появлению на изотермах адсорбции перегибов, экстремумов, отсутствию насыщения с ростом концентрации ВМС в раствор и др., неоднократно наблюдавшихся и при адсорбции НП на дисперсных частицах [7, 11, 14, 27, 28].

Хотя современные теории строения адсорбционных слоев полимеров предполагают адсорбцию индивидуальных макромолекул, привлечение представлений об адсорбции агрегатов во многих случаях неизбежно при трактовке опытных данных по адсорбции ВМС. Например, в [11] показано, что

при концентрации ПВС  $> 0,5$  г/л величина адсорбции на аэросиле зависит от предистории раствора, причем изменение состояния полимера в растворе влияет на  $\Gamma$  в тем большей степени, чем выше концентрация.

Влияние молекулярной массы полимера на  $\Gamma$  выражено обычно тем сильнее, чем больше жесткость и, соответственно, чем меньше деформируемость макромолекулярного клубка при адсорбции. В (3, 8, 10, 23, 24, 26] показано, что по зависимости  $\Gamma_{\infty}$  от М.М. на частицах иодида серебра и сульфида сурьмы изученные нами полимеры располагаются в ряд: метилцеллюлоза  $>$  поливиниловый спирт  $>$  полиэтиленоксид, соответствующий ослаблению жесткости макромолекулярных цепей в этой же последовательности. На это же указывает анализ уравнения Перкеля—Ульмана [1]  $\Gamma = KM^{\alpha}(1)$  ( $K$  и  $\alpha$ -константы): величина показателя степени  $\alpha$  при переходе в указанном ряду от МЦ к ПЭО уменьшается от 0,7 (для системы AgI-МЦ) или 0,5 ( $Sb_2S_3$ -МЦ) [24] до 0,15 (AgI-ПЭО [3]) или даже 0,06 ( $Sb_2S_3$ -ПЭО [26]) что обычно связывают [1, 2] с усилением деформации (разворачивания) полимерного клубка при адсорбции.

Увеличение предельной величины адсорбции с ростом М.М. наблюдалось и при адсорбции ПЭО на аэросиле [7] и ПВС на оксиде титана [18] и частицах полистирольного латекса [32]. В то же время  $\Gamma$  поливинилового спирта в суспензиях оксида алюминия, цинксulfидного люминофора проходит через максимум [18], появление которого объясняется формированием в растворах ПВС надмолекулярных образований при достаточно высокой М.М. полимера, хуже закрепляющихся на поверхности, чем индивидуальные макромолекулы. Другой возможной причиной уменьшения  $\Gamma$  с ростом М.М. могут быть стericкие препятствия, возникающие при адсорбции макромолекул на пористом адсорбенте. Авторы [19] использовали эти представления для интерпретации того факта, что адсорбция ПВС в суспензиях монтмориллонита растет в интервале М.М. от  $1,7 \cdot 10^4$  до  $6,3 \cdot 10^4$ , а для М.М.  $= 8,1 \cdot 10^4$  падает.

С ухудшением термодинамического качества растворителя адсорбция неионных полимеров, как правило, растет. Например, в [33] показано, что введение в раствор ПЭО пропанола в количестве свыше 15 мольных % приводит к росту  $\Gamma$ , что связывается с ухудшением качества растворителя в этих условиях и усилением процессов агрегатообразования и их перехода на поверхность аэросила. По данным [8, 10, 11, 23] адсорбированные на иодиде серебра, сульфиде сурьмы и кремнеземе количества ПВС с близкой М.М. возрастают с увеличением числа неомыленных ацетатных групп в молекуле. Однако эта тенденция не является общей, так как по величине адсорбции на  $ZnO$  [28] образцы ПВС располагаются в ряд ПВС-12  $>$  ПВС-2  $>$  ПВС-18 (цифра показывает содержание ацетатных групп в процентах), совпадающий с рядом вторых вариальных коэффициентов для их водных растворов, т.е. в этом случае с улучшением качества растворителя  $\Gamma$  растет, а не уменьшается. В [28] этот результат объяснен конкуренцией между процессами адсорбции и агрегации макромолекул ПВС в растворе, а также участием в адсорбционной связи ПВС с поверхностью оксида молекул воды.

Результатом изучения адсорбции ПВС на сульфиде сурьмы [8], иодиде серебра [10], оксидах цинка, циркония, титана [14, 34] и ПЭО на иодиде серебра [3] и кремнеземе [17] показывают, что возрастающие добавки электролитов обычно приводят к уменьшению количества адсорбированного полимера. Как видно из данных рис. 4, это уменьшение зависит в основном от концентрации

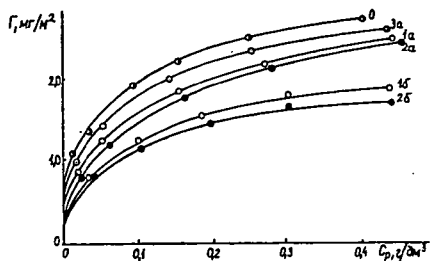


Рис. 4. Изотермы адсорбции поливинилового спирта (18% ацетатных групп) частицами золя йодида серебра из: 0 — воды, 1 — раствора нитрата натрия (а — 200, б — 1000 ммоль/дм³), 2 — раствора нитрата кальция (а — 200, б — 1000 ммоль/дм³) и 3 — раствора нитрата лантана (а — 25 ммоль/дм³).

вводимой соли и в меньшей степени от ее валентного состава; тенденция к снижению  $\Gamma$  в присутствии электролитов усиливается в ряду ПВС-2 < ПВС-12 < ПВС-18 [8]. В некоторых случаях [14] после первоначального снижения наблюдалось некоторое увеличение  $\Gamma$ . Казалось бы, дегидратирующее и высаливающее действие солей должно было бы привести к росту адсорбции полимера. Наблюдаемый из опыта противоположный эффект может быть обусловлен рядом причин: конкурентной адсорбцией ионов и полярных звеньев полимерной цепи на поверхности сорбента [3, 10]; выталкиванием из двойного электрического слоя, приобретающего в концентрированном растворе электролита свойства плоского конденсатора,

менее полярных звеньев макромолекулы более полярными молекулами воды; усилением конкуренции между процессами агрегации и адсорбции макромолекул [14, 34] или изменением плотности поверхностного заряда с ростом ионной силы раствора [17].

Природа адсорбента оказывает существенное влияние на величину адсорбции ВМС, тип адсорбционной связи, зависимость  $\Gamma$  от концентрации потенциалоопределяющих ионов и т.п. Так, величина адсорбции близких по параметрам образцов ПВС достигает 2 мг/м² на оксиде цинка [14, 28] и каолините [5], 1,5 мг/м² на йодиде серебра [9, 10], 1 мг/м² на сульфиде сурьмы [8] и много меньше 1 мг/м² на кремнеземе [11]. В [15] показано, что термообработка последнего сильно влияет на адсорбцию ПВС и максимальная адсорбция наблюдалась на образцах, прокаленных при 700°. Увеличение pH сопровождается уменьшением  $\Gamma$  поливинилового спирта на кремнеземе и ее ростом на оксидах металлов [14]. В зависимости от природы сорбента меняется ориентация контактирующих с поверхностью звеньев макромолекул: при адсорбции ПЭО и ПВС на частицах AgI звенья ориентированы отрицательным полюсом в растров [35]; тогда как при адсорбции на  $Sb_2S_3$  ориентация этих звеньев противоположна [35].

В литературе высказывалось мнение о том, что адсорбционная связь ПВС и ПЭО с поверхностью кремнезема [7, 11, 15, 35—37], оксидов металлов [14, 18, 28], глинистых минералов [4, 38] является по своей природе водородной связью. В случае адсорбции ПЭО на аэросиле [7] и ПВС на монтмориллоните [39] это было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Результаты ряда работ указывают на важную роль молекул воды в образовании адсорбционных связей гидрофильных макромолекул с поверхностью адсорбента. Это тем более вероятно, что по данным ЯМР спектроскопии водорастворимые полимеры довольно сильно гидратированы [40, 41]. В [19, 38] показано, что адсорбция ПВС на монтмориллоните растет с увеличением содержания в нем воды, причем молекулы воды, прочно связанные с обменными катионами и ОН-группами минерала, не вытесняются при адсорбции полимера,



а дают связь с его ОН-группами по схеме

$$\text{Me}^{n+} \dots \underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}} - \text{H} \dots \text{H} - \text{O} - \underset{|}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$$

Эта «зажатая» мостиковая вода удаляется лишь при 150°. По нашим данным, гидрофильность поверхности и структура гидратных слоев, ее способность замещаться звеньями адсорбирующихся макромолекул является важным фактором, определяющим адсорбцию НП на оксидах [14, 28]. Участие молекул воды в образовании адсорбционной связи предполагалось даже в случае таких адсорбентов, как AgI [3, 10], а из [26] известно, что высушивание осадка  $Sb_2S_3$  приводит к уменьшению  $\Gamma_\infty$  и сродства ПЭО к его поверхности. По-видимому, дальнейшее развитие наших представлений об адсорбции НП из водных растворов в значительной степени связано с выяснением роли молекул растворителя в адсорбционном взаимодействии полимера с поверхностью адсорбента.

Завершая рассмотрение закономерностей адсорбции неионогенных полимеров из водных растворов дисперсными частицами можно заключить, что интерпретация экспериментальных данных требует учета разнообразных типов взаимодействия: полимер-полимер, полимер-растворитель, полимер-адсорбент и растворитель-адсорбент, а также предистории растворов ВМС и адсорбента и его пористости.

В следующей публикации данной серии будет рассмотрена структура адсорбционных слоев полимеров на поверхности дисперсных частиц и методы (в первую очередь электроповерхностные) ее определения.

## Литература

- [1] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева: Адсорбция полимеров, изд. «Наукова думка», Киев (1972).
- [2] Vincent, B.: Adv. Coll. Interf. Sci.: 4, 196, (1974).
- [3] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева: Коллоидн. журн., 39, 9 (1977).
- [4] Панасевич, А. А., Г. М. Климова: Сб. «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем» изд. «Наукова думка», Киев, 7, 42, (1975).
- [5] Панасевич, А. А., Г. М. Климова, Ю. И. Тарасевич: Коллоидн. журн., 38, 1188, (1976).
- [6] Киселев, А. В., И. В. Килева, В. В. Хопина, Ю. А. Этельков: Высокомолек. соединения, А1А, 2343, (1972).
- [7] Платонов, Б. Э.: Кандидатская диссертация, Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев, (1975).
- [8] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., 38, 16, (1976).
- [9] Fleer, G. J., L. K. Koopal, J. Lyklema: Koll. Z., 250, 689, (1972).
- [10] Баран, А. А., И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., 38, 425, (1976).
- [11] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, Т. А. Полищук: Коллоидн. журн., 40, 655, (1978).
- [12] Кленин, О. В., В. И. Кленин, С. Я. Френкель: Высокомолекуляр. соединения, А12, 1277, (1970).
- [13] Кленин, О. В., В. И. Кленин, Л. И. Полубаринова, С. Я. Френкель: Высокомолекуляр. соединения, А14, 2192, (1972).
- [14] Platonov, B. E., A. A. Baran, T. A. Polischuk: Acta Phys. et Chem. Szeged, 25, 201, (1979).
- [15] Tardos, Th. F.: J. Colloid Sci. 64, 36, (1978).
- [16] Kavanagh, B. V., A. M. Posner, J. P. Quirk: Faraday Disc. Chem. Soc.: 59, 242, (1975).
- [17] Еременко, Б. В., З. А. Сергуненко: Коллоидн. журн., 41, 422, (1979).
- [18] Деркач, Э. А., Т. В. Гуцол: Сб. «Физическая химия полимерных композиций», изд. «Наукова думка», Киев, 55, (1974).
- [19] Климова, Г. М., А. А. Панасевич, Ю. И. Тарасевич: Укр. хим. журн., 44, 386, (1978).
- [20] Деркач, Э. А., И. И. Малеев, Т. М. Полонский: Сб. «Физикохимическая механика и лиофильность дисперсных систем», изд. «Наукова думка», Киев, 4, 51, (1973).

- [21] Koopal, L. K., J. Lyklema: Faraday Disc. Chem. Soc., **59**, 230, (1975).
- [22] Кузнецова, Л. Е., Н. Н. Серб-Сербина: Коллоидн. журн., **30**, 853, (1968).
- [23] Кочерга, И. И., А. А. Баран: Теорет. и эксперим. химия, **12**, 640, (1976).
- [24] Баран, А. А., И. И. Кочерга: Коллоидн. журн., **42**, 4, 614, (1980).
- [25] Baran, A. A., O. D. Kurilenko, I. M. Solomentseva: Abh. Akad. Wiss. DDR, **1**, 429, (1976).
- [26] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, А. А. Баран, А. В. Мамаченко: Коллоидн. журн., **37**, 1083, (1975).
- [27] Платонов, Б. Э., Т. А. Михайличенко, А. П. Рыжиков: Коллоидн. журн., **40**, 364, (1978).
- [28] Платонов, Б. Э., Т. А. Полищук: Коллоидн. журн., **41**, 1141, (1979).
- [29] Eirich, F. R.: J. Colloid Interf. Sci., **58**, 423, (1977).
- [30] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева, В. П. Максимова: Высокомолек. соединения, **2**, 1569, (1960).
- [31] Липатов, Ю. С., Л. М. Сергеева: Коллоидн. журн., **27**, 217, (1965).
- [32] Garvey, M. J., Th. F. Tardos, B. Vincent: J. Colloid Interf. Sci.: **49**, 57, (1974).
- [33] Еременко, Б. В., А. В. Мамаченко, Б. Э. Платонов, З. А. Сергиенко: Коллоидн. журн., **37**, 835, (1975).
- [34] Еременко, Б. В., Б. Э. Платонов, Т. А. Полищук: Укр. хим. журн., **43**, 901, (1978).
- [35] Еременко, Б. В., А. А. Баран, Б. Э. Платонов: Докл. АН СССР, **223**, 116, (1975).
- [36] Еременко, Б. В., И. А. Усков, Ж. В. Черненко: Сб. «Физико-химическая механика полимерных композиций», изд. «Наукова думка», Киев, **60**, (1974).
- [37] Tardos, Th. F.: J. Colloid Interf. Sci., **46**, 528, (1974).
- [38] Rubio, J., J. A. Kitchener: J. Colloid Interf. Sci.: **57**, 132, (1976).
- [39] Варфоломеева, Е. К., Л. К. Згадзай, В. В. Власов, С. С. Сунчалева: Коллоидн. журн., **39**, 252, (1977).
- [40] Манк, В. В., А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Укр. хим. журн., **40**, 28, (1974).
- [41] Манк, В. В., А. А. Баран, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко: Коллоидн. журн., **36**, 1096, (1974).

# THE ADSORPTION OF NON-IONIC, WATER-SOLUBLE POLYMERS ON DISPERSE PARTICLES AND THE STRUCTURE OF THE ADSORPTION LAYER I. ADSORPTION OF POLYMERS FROM WATER SOLUTIONS

B. E. Platonov and A. A. Baran

The results published in the past 5-6 years are summarized, together with newer results relating to the adsorption of nonionic polymers based on polyethylene oxide, polyvinyl alcohol and methylcellulose, on particles of hydrosols and suspensions.

## BOOK REVIEW

**Interferometry by Holography.** Yu. I. Ostrovsky, M. M. Butusov, G. V. Ostrovskaya, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 20, X+330 pages, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.

The book reviewed is the English translation of the above Soviet authors' monograph „Golograficheskaya Interferometriya” published by “Nauka” Publishing House, in Moscow 1977.

This book is an introduction to the holographic interferometry. The application of holography in different fields is very wide-spread nowadays, but holographic interferometry is probably the most important. Mechanical engineers, turbine designers, biologists, crystallographers may benefit from the results of this very sensitive novel method.

The well-arranged work is easy to survey and systematically divided into five chapters. The first chapter summarizes the general principles. The authors give a clear mathematical treatment of light interference. The interference of plane and spherical waves, as well as that of the light beams of different wavelengths are aligned, moreover coherence is defined. After this theoretical introduction a review of the practical realization of optical interferometry is presented. A detailed discussion of interferometers follows classifying according to different points of view and potential applications (including determination of the distribution of refractive index and of layer thickness, metrological and spectroscopic applications). In this chapter holography is also reviewed. After short historical introduction, the mathematical basic equations related to recording and reconstruction of the holograms are presented. Then, after the classification of holography according to different principles, the possible application of holography is discussed shortly, including holography produced by not light waves. After treatment of the general principles and many important properties of holographic interferometry, the first chapter is closed with the detailed analysis of two important procedures: real-time and double-exposure methods.

The second chapter gives an account of the experimental technique. After outlining the description of coherent light sources used in holographic interferometry (gas lasers, solidstate, and dye lasers) follows the review of the more important properties of hologram recording materials. Beside silver halide photographic materials, mention is also made to novel recording materials (photoconductor-thermoplastic devices, electrooptic crystals and the so called FTIROS developed in the Soviet Union in 1976). Beside the detailed presentation of the holographic interferometry, antivibration holographic slabs, and optical setup elements (pinhole diaphragm, beam splitter, hologram fastener etc.) the authors summarize many useful every day laboratory experiences.

The third chapter begins with the description of investigation of transparent phase inhomogeneities by holographic method. Beside the earlier methods of visualization of phase inhomogeneities (“schlieren” system and shadow method), the fundamental principle of holographic interferometry is explained. The different recording methods, e.g. the two- and three-dimensional cases, are discussed not only theoretically, but are also practically illustrated by typical optical arrangements.

The calculation of the spatial distribution of refractive index is based on this method. The holographic diagnostics of plasma is a particularly authentic review since the authors published numerous papers in this topic. The holographic investigation of laser-induced spark is reviewed, and the so called cineholography they have developed just for this purpose. Interferometric study of plasma induced by pulse laser on surface of solid, (in flash lamps) and the pinch effect is treated. The use of holographic interferometry in gasdynamic investigations (shock wave, gas flow around freely flying bodies came into being in wind tunnel etc.) closes this section.

In chapter 4 the investigation of displacement and deformation of different surfaces, and of surface reliefs is presented. The process of interference pattern formation is discussed theoretically. Holographic interferograms are explained with the aid of Kirchhoff integral and correlation function. Following this, experimental procedures are given for the evaluation of displacements (translations and rotations), deformations and surface reliefs. In particular the two-wavelength, and the immersion method is analysed in details. The description of interferometric examination of defects in certain materials (e.g. in tire) can be found in this part, too.

The last chapter is devoted to the holographic study of vibrations. The interferometric investi-

gation objects moving with constant and stepwise speed, or with harmonic vibration, is treated. The Powell-Stetson method and stroboscopic holography is briefly discussed.

In the individual chapters theoretical parts are well balanced with experimental, practical parts. The book is based on graduate course theoretical and experimental optics.

The book is well arranged, its style is clear, the outlook is attractive. It must be emphasized that illustrations of experimental arrangements, photographs of optical setups and the reproduced interferograms are beautiful and perfect, they evidently help the better understanding. Nearly four hundred references with separate numeration to each chapter enable the reader to widen his knowledge, if wishing to enter the field.

Summarizing this well arranged book of relatively up-to-date object, is highly recommended to experts (physicists and engineers) familiar with the basic theory and practice of holography, who wish to use holographic interferometry. Besides university teachers and students, may also find this monograph to be a useful introductory reading.

*L. Gáti*

(Institute of Experimental Physics,  
Attila József University, Szeged)

A kiadásért felelős: Dr. Tandori Károly  
1981

A kézirat nyomdába érkezett 1981. június 23. Megjelenés 1982. március  
Példányszám: 550. Ábrák száma: 105. Terjedelem: 14 (A/5) ív  
Készült monószedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—50/A szabványok szerint  
81-3006 — Szegedi Nyomda — F. v.: Dobó József igazgató



## Information for Contributors

Manuscripts should be submitted to Prof. Pál Fejes, Institute of Applied Chemistry, József Attila University, Szeged, Rerrich tér 1, Hungary, H-6720.

The manuscripts must not exceed in any case 32 pages (Figures, legends, Tables and Summary included). Manuscripts should be submitted in duplicate.

The format of the text: A/4, double spaced, 25 lines per page and 50 characters per line. Title: all capital characters; underlined twice. Subtitle(s) should be written in new line(s) in normal writing, underlined also twice, first characters: capital. (See the following example).

### STEREOCHEMICAL STUDIES

#### Studies on Cyclic-2-Hydroxycarboxylic Acids

By

PÁL KISS

Research Institute for Industrial Chemistry, Budapest

(Received.....)

After these comes the summary, which is followed by the text proper. If the parts of the paper are separated by secondary titles like: Introduction, Experimental etc., the following rule holds: secondary titles of equal rank are to be written in new lines, the first word with capital letter, otherwise running text underlined once.

Example:

Introduction

Experimental part

The names of the authors in the running text are written in capital letters. Exceptions are the names in connection with scientific instruments, etc. where only the first letter should be capital. Citations in the text with reference to the selected literature at the end of the paper are to be made with squared brackets, like: [5], [4, 9], [4—9].

To make printing easier, mathematical formulas are to be simplified as much as possible. Reference to mathematical equations is made by numbers in parenthesis, like: (16).

Tables should be typed on separate pages. Please supply numbers and titles for all tables (Numbering occurs with Roman numerals: Table I).

Throughout the whole text the IUPAC nomenclature should be used.

Insert of Tables in the text will be indicated at the appropriate place of the margin, like this: Table I.

Figures must be drawn clearly with Chinese ink on oily drawing paper, the thickness of lines as well as size of letters and symbols should be selected with care, the minimum size is nearly 0.3 cm. The maximum width of Figures is 24 cm, however, Figures of width equal or less than 12 cm are preferred.

Please, use upwright writing on the Figures.

In the case of real numbers points are used instead of commas.

The place of Figures in the text is indicated on the margin like this: Figure 13.

Please supply legends for all figures and compile these on separate sheets. Indicate only the number of the Figures in the original drawing, for this purpose use blue pencil.

Literature will be given under the heading References, like this: (on a separate sheet at the end of the manuscript)

[1] Allinger, N. L., M. T. Tribble: J. Phys. Chem. 33, 1565 (1976).

[2] Abraham, J. K., H. S. Hoover: Principles of Competitive Oxidation. McGraw-Hill, New York 1977, p. 133.

# INDEX

<i>I. K. Gyémánt</i> : The Electronic Structure of Cubo-octahedral $Al_{13}$ and $Al_{13}V$ Clusters .....	
<i>J. Czajko and L. Kozma</i> : Effect of Binary Solvent upon the Luminescence Properties of 4-Methyl-7-Diethylaminocoumarine .....	
<i>J. Dudkiewicz</i> : Self Depolarization in Fluorescent Liquid Solutions .....	2
<i>J. P. Shukla and D. D. Shukla</i> : Dielectric Relaxation Studies in some Horticultural Molecules .....	2
<i>L. Seres</i> : Temperature Dependence of Thermochemical Quantities. Parameters of the Polynomial $C_p^\circ, \tau = a + bT + cT^2 + dT^3$ from Group Contributions .....	4
<i>J. Császár</i> : Spectral Studies of Azomethines and Azines .....	4
<i>Á. Rauscher, Higaz Nader Ali, [J. Horváth], M. I. Bán and I. Bálint</i> : Correlations between the Relative Corrosion Inhibition Effect and the Electron Densities on Functional Groups of some Heterocyclic Mercaptan Derivatives .....	5
<i>A. I. Naimushin, V. L. Lebedev, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov and R. A. Karakhanov</i> : Transition State of Decomposition of Dialkoxyalkyl Radicals. (in Russian) .....	6
<i>A. I. Zoltai, G. Dombi and J. A. Szabó</i> : Synthesis and Stereochemistry of 1-Substituted-10-Hydroxydecahydroisoquinolines .....	8
<i>P. M. Agócs, G. Motika, J. A. Szabó and A. I. Zoltai</i> : Liquid Crystals, V. Synthesis of N-(Alkoxy-carbonyl-n-Pentyl)-3 $\beta$ -Cholesteryl Urethanes and their Polymorphic and Mesomorphic Properties .....	8
<i>F. N. Latypova, V. V. Zorin, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov, M. Bartók and Á. Molnár</i> : Results in the Chemistry of 1,3-Oxazacycloalkanes .....	8
<i>P. N. Pande, H. L. Gupta, Suresh C. Ameta and T. C. Sharma</i> : Kinetics and Mechanism of D(+) Glucose by Potassium Permanganate .....	12
<i>A. A. Abd-El-Hakim, J. Balázs and F. Szántó</i> : The Effects of Sorptive Surface Modification on the Sedimentation and Rheological Properties of Suspensions of Aluminium Oxide in Organic Media .....	12
<i>S. Sipos, É. Sipos and I. Sefer</i> : Infrared Spectroscopic Examinations of Humic Acids, III ....	13
<i>V. I. Galibej, I. Dreveni and J. A. Andor</i> : Kinetic Study of the <i>tert</i> -Butyl Benzoate-Initiated Polymerization of Styrene in the Presence of Ni(II)Ethylhexanoate. (in Russian) .....	14
<i>B. E. Platonov and A. A. Baran</i> : The Adsorption of Non-ionic, Water-Soluble Polymers on Disperse Particles and the Structure of the Adsorption Layer I. Adsorption of Polymers from Water Solutions. (in Russian) .....	14
<i>L. Gáti</i> : Book Review .....	15